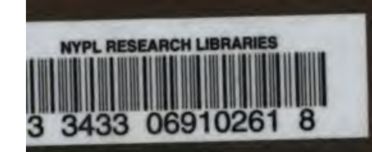
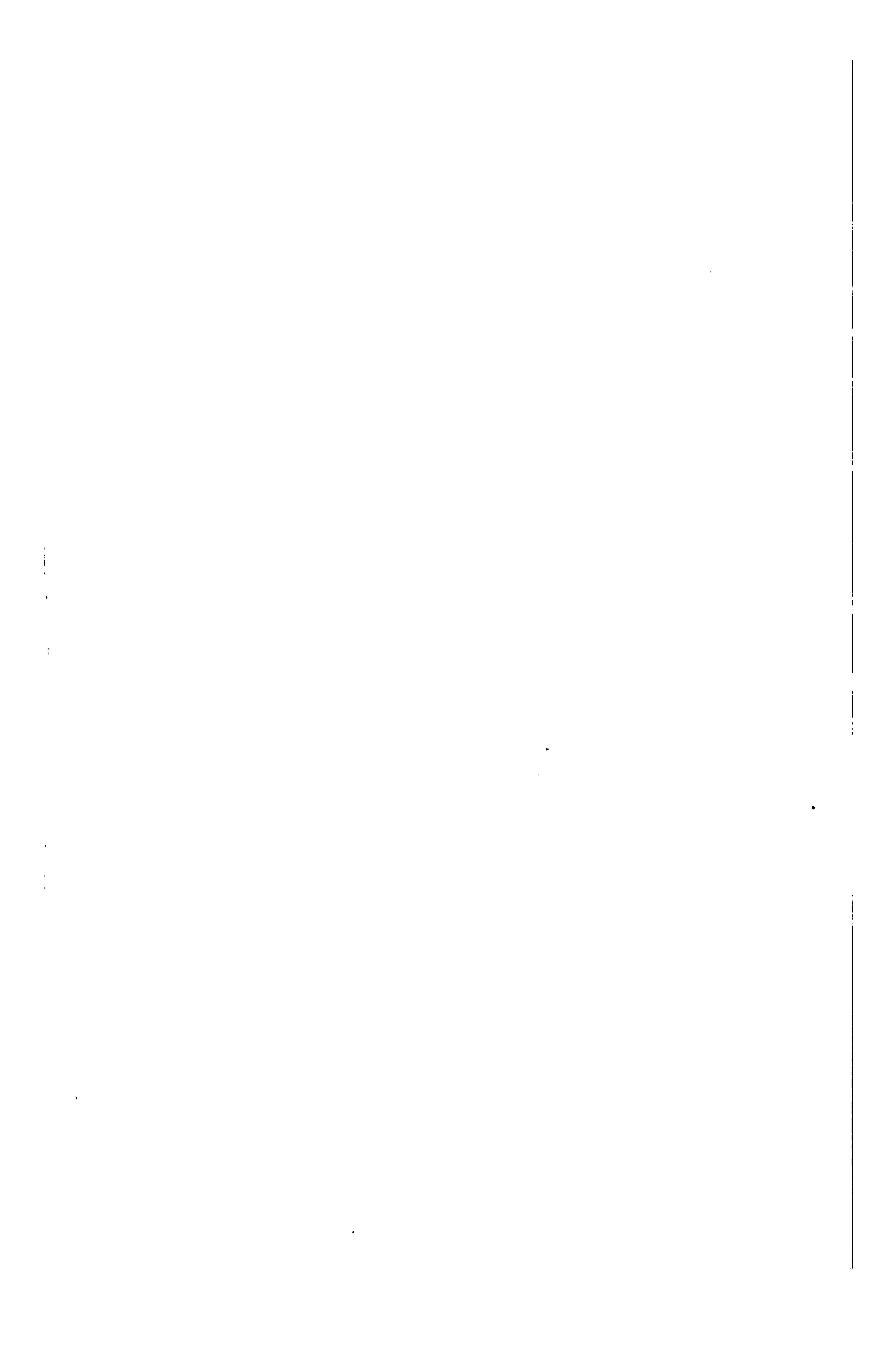

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06910261 8







HANDBUCH

DER

ELEKTROCHEMIE

VON

DR. FELIX B. AHRENS,
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU BRESLAU.

ZWEITE VÖLLIG NEUBEARBEITETE AUFLAGE.

MIT 293 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1903.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart

Vorrede zur zweiten Auflage.

Als das nunmehr in zweiter Auflage vorliegende Buch vor acht Jahren als erster Versuch einer Zusammenfassung der gesamten von der Chemie mit Hilfe des elektrischen Stromes gefundenen Tatsachen geschrieben wurde, befand sich die Elektrochemie fast in einer ähnlichen Lage wie am Beginn des 19. Jahrhunderts: sie stand im Mittelpunkte des Interesses. Mit gewaltigem Eifer wurde allüberall mit Elektrizität gearbeitet, die Patentanmeldungen wuchsen lawinenartig an, und die Hoffnungen unzähliger Erfinder waren aufs höchste gespannt. Es war damals nicht möglich, sich ein klares Bild von dem zu machen, was von all den vielen „Erfindungen" einen Erfolg bedeutete, was nicht; selbst von denjenigen Prozessen, die bereits zu technischer Brauchbarkeit durchgearbeitet waren, war ihre Wirtschaftlichkeit, die von vielen damals noch unbekannten Faktoren abhing, erst zu erweisen. Heute bietet sich uns ein ganz anderes Bild. Eine große Reihe von elektrochemischen Reaktionen ist theoretisch und praktisch vollkommen durchgearbeitet und hat in mehrjährigem Betriebe die Feuerprobe bestanden; eine ganze Anzahl von praktisch wichtigen Prinzipien wie der Einfluß des Elektrodenmaterials, der Ueberspannung u. s. w. auf den Verlauf elektrolytischer Reaktionen ist wissenschaftlich festgelegt und von der Technik aufgenommen worden. An die Stelle des stürmischen Darauflosgehens ist auf allen Seiten ein ruhiges, zielbewußtes Arbeiten getreten, das weitere bedeutungsvolle Erfolge verheißt. Auch das Geheimnisvolle, das vor wenigen Jahren noch jeden elektrochemischen Betrieb gespensterhaft umgab, ist vielfach verschwunden, so daß man, wenn auch nicht in allen Einzelheiten, so doch im allgemeinen die bewährten Arbeitsverfahren der interessantesten elektrochemischen Fabriken kennt. So mußte naturgemäß die zweite Auflage des Handbuchs eine völlige Neubearbeitung erfahren; der theoretische Teil mußte bei aller Beschränkung eine Ergänzung und

Erweiterung der Erfahrungen auf dem Boden der Dissoziationstheorie bringen, die wichtigen theoretischen Beobachtungen über den Akkumulator berücksichtigen, die Arbeiten über die Lösungstension der Metalle und die sich daraus ergebenden Schlüsse vermerken u. dgl. m. Im Hinblick auf die zahlreichen vorzüglichen theoretischen Werke und Abhandlungen wurde aber wie bei der ersten Auflage die Theorie so kurz wie möglich abgehandelt. Die Anordnung des zweiten Teils, der „angewandten Elektrochemie", habe ich nicht verändert; auch die organischen Verbindungen habe ich wieder so eingeordnet, wie der Chemiker es seit lange gewohnt ist; bei der bereits recht erheblichen Zahl der zu erwähnenden Substanzen scheint mir auf andere Weise eine Uebersichtlichkeit nicht zu erreichen zu sein. Was den Inhalt dieses Teils betrifft, so ist derselbe gänzlich neu gearbeitet und gibt, wie ich hoffen darf, ein im allgemeinen treues Bild von dem gegenwärtigen Stande der angewandten Elektrochemie. Manche wichtige Mitteilung ist mir dazu aus der Praxis geworden; wenn ich auch die freundlichen Helfer auf ihren Wunsch meistens nicht habe nennen dürfen, so sei ihnen doch an dieser Stelle herzlicher Dank dargebracht.

Große Sorgfalt ist auf das Register verwandt worden, so daß jede Einzelheit in dem Buche leicht gefunden werden kann.

Die Korrekturen sind außer von mir von den Herren Privatdozent Dr. W. Herz und Dr. W. Roth gelesen worden, denen ich für ihre Mühewaltung bestens danke. Trotz aller Aufmerksamkeit findet indessen der Druckfehlerteufel erfahrungsgemäß doch immer eine Stätte; ich werde daher allen Lesern des Buches, die mich auf Unrichtigkeiten in demselben aufmerksam machen, sehr dankbar sein.

Breslau, im September 1903.

Felix B. Ahrens.

Vorrede zur ersten Auflage.

In dem vorliegenden Werke ist versucht worden, eine Chemie auf elektrischer Grundlage aufzubauen. Freilich ist das so konstruierte Gebäude der Chemie noch von klaffenden Lücken vielfach durchsetzt, doch wird man finden, daß sowohl auf anorganischem wie organischem Gebiete die Anwendbarkeit des elektrischen Stromes für sehr viele Reaktionen in den verschiedensten Gruppen dargetan ist und für die Zukunft eine unübersehbare Reihe von erfolgreichen Arbeiten voraussehen läßt. Die reiche Ernte, welche Wissenschaft und Industrie schon jetzt der neueren Elektrochemie verdanken, muß für die deutschen Chemiker ein Sporn sein, diesen Zweig der Chemie mindestens ebenso zu pflegen, wie die analytischen und synthetischen Methoden ohne Anwendung von Elektrizität, damit die chemische Wissenschaft und die chemische Industrie Deutschlands den ersten Platz in der Welt behalten. Dazu ist vor allem unbedingt erforderlich, daß der angehende Chemiker nicht nur wie bisher in Analyse und präparativen Arbeiten, sondern auch in den elektrochemischen Methoden ausgebildet wird, die auf die zukünftige Entwicklung der chemischen Industrie zweifellos einen sehr bedeutenden Einfluß gewinnen werden; demgemäß ist es von höchster Wichtigkeit und zwingender Notwendigkeit, daß sämtliche chemischen Unterrichtslaboratorien mit elektrischen Einrichtungen versehen werden. Das Kapital, welches dafür vom Staate angelegt wird, wird sicherlich reiche Zinsen tragen.

Das „Handbuch der Elektrochemie" ist für alle bestimmt, welche sich mit elektrochemischen Studien beschäftigen wollen. Es soll gleichzeitig ein Lehrbuch und ein Handbuch sein. Daher ist in einem ersten Teile das Handwerkszeug für elektrochemische Arbeiten in kurzen Abschnitten zusammengetragen worden: das Notwendigste über Stromquellen, über die Größen, mit denen man zu rechnen und die man zu messen hat, die wichtigsten zur steten Anwendung gelangenden Gesetze

---

II. Teil.

Angewandte Elektrochemie.

I. Teil.

Die Stromquellen, elektrischen Grössen und elektrolytischen Gesetze.

Primäre Stromquellen.

Galvanische Batterien, Primärelemente.

Voltasche Säule, Becher- und Trogapparate, Flüssigkeitsketten.

In einem Briefe, den Robison am 28. Mai 1792 an Fowler schrieb, heißt es an einer Stelle [1]: „Ich hatte eine Anzahl von Zinkstücken von der Größe eines Schillings gemacht und sie in eine Rolle von ebensoviel Schillingen gebracht. Ich finde, daß diese Abwechslung, in einigen Umständen, den Reiz beträchtlich vermehrt, und hoffe, aus irgend einem solchen Grunde, eine noch größere Verstärkung hervorzubringen. Wenn die Seite der Rolle an die Zunge gebracht wird, so daß alle Stücke von ihr berührt werden, so ist der Reiz sehr stark und unangenehm."

Unbewußt hat Robison das erste galvanische Element aus Zink, Silber und seiner Zunge hergestellt. Die Beobachtung, die in obiger Form 1796 bekannt wurde, zeitigte keine weiteren Folgen.

Am 20. Mai 1800 teilte Alexander Volta von Como aus dem Präsidenten der Royal Society in London, Sir Joseph Banks, die Erfindung eines neuen Apparates mit [2]: „Man nehme irgend eine Anzahl Platten von Kupfer oder besser von Silber, eine gleiche Anzahl Platten von Zinn oder besser von Zink, und eine gleiche Anzahl Scheiben oder Stücke von Kartenblättern, Leder, Zeug oder irgend einer porösen Substanz, die fähig ist, eine Zeitlang feucht zu bleiben. Diese Scheiben tränke man mit reinem Wasser, oder besser mit Salz und Wasser, oder mit alkalischen Laugen. Nun lege man diese Platten insgesamt so übereinander, daß stets auf ein Silberstück eine Zinkplatte und eine feuchte Kartenscheibe, dann wieder Silber, Zink, feuchte Karte u. s. w. folgen. Ist in dieser oder in einer anderen Folge, worin nur die drei Stoffe stets abwechselnd liegen müssen, der ganze Vorrat an Platten übereinander gebaut, so ist das Instrument fertig. In diesem

[1] Alex. Monros und Rich. Fowlers Abhandlung über die tierische Elektr. p. 178. Leipzig 1796.

[2] Nicholsons Journ. of natural philosophy **4**, p. 179. — Gilberts Ann. Phys. **6**, p. 340; **10**, p. 439. — Philos. Transactions for 1800, p. 403.

Zustande erzeugt es einen beständigen elektrischen Strom durch jeden Leiter, der die obere Zink- und untere Silberplatte in Verbindung setzt; die Wirkung ist desto stärker, je größer die Anzahl der Platten ist; daß dieselbe eine elektrische ist, beweist der Kondensator" etc.

Die Voltasche Säule erregte unter den Zeitgenossen das größte Aufsehen und das lebhafteste Interesse, welches in der Wiederholung der Versuche Voltas und der vielseitigsten Prüfung der Wirkungen der Volta-Elektrizität seinen beredten Ausdruck fand. Eine große Anzahl Säulen wurde konstruiert, Aenderungen und Verbesserungen des Voltaschen Originals vorgenommen[1]) und verschiedene Metalle[2]) zu ihrem Bau verwendet. Um der Säule größere Stabilität zu geben, wurde sie in Gestelle verschiedener Konstruktion gesetzt, wie es nebenstehende Zeichnung von Gilbert[3]) veranschaulicht (Fig. 1).

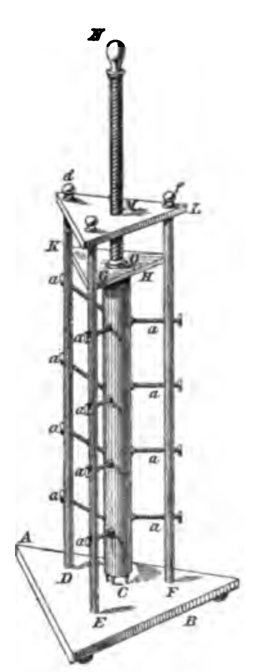


Fig. 1. Voltasche Säule nach Gilbert.

Es stellte sich bald heraus, daß die Säulen vornehmlich dadurch mangelhaft waren, daß aus den feuchten Scheiben derselben durch das Gewicht der Metallplatten die Flüssigkeit herausgepreßt wurde, wodurch leitende flüssige Streifen an den Seiten entstanden, welche die Elektrizität durch Vereinigung neutralisierten, so daß der Strom schon bald nach dem Aufbau der Säule sehr schwach wurde. Man suchte dem Uebelstande durch die Konstruktion horizontaler Säulen[4]) abzuhelfen.

Das gelang besser durch die Form der Becherapparate, die von Volta[5]) ersonnen wurde. Eine Reihe von Gläsern oder von Bechern — die nur nicht von Metall sein dürfen — wird mit warmem Wasser oder einer Salzauflösung angefüllt und in jedes Glas eine Zink- und eine Silber- (oder Kupfer-)Platte getaucht, die sich aber nicht berühren dürfen. Jede Platte muß einen verlängerten Streifen oder Haken haben, mittels derer die Platten der

---

[1]) Nicholsons Säule, Journ. of natur. philos. **4**, p. 179. — Gilberts Ann. Phys. **6**, p. 346, — Cruikshank, Journ. of natur. philos. **4**, p. 187. — Gilberts Ann. Phys. **6**, 360 (1800). — Gilbert, Gilb. Ann. Phys. **7**, p. 157 ff. — Hedebrand, Gilberts Ann. Phys. **8**, p. 132. — Haldane, Nicholsons Journ. of natur. philos. **4**, p. 241. — Gilberts Ann. Phys. **7**, p. 190. — Cruikshank, Davy, Nicholsons Journ. nat. philos. **4**, p. 337, 380, 394. — Gilberts Ann. Phys. **8**, p. 11. — Wolff, Gilberts Ann. Phys. **8**, p. 498. — Lüdicke, Gilberts Ann. Phys. **9**, p. 119. — Parrot, Gilberts Ann. Phys. **9**, p. 387. — Voigts Mag. **4**, p. 75. — Gilberts Ann. Phys. **21**, p. 193 u. 207. — Lagrave, Journ. de Phys. **56**, p. 292. — Berzelius, Gilberts Ann. Phys. **35**, p. 270. — Apparate der polyt. Schule zu Paris, Gilberts Ann. Phys. **26**, p. 306 u. **28**, p. 342, 347, 372.

[2]) Reinhold, Gilberts Ann. Phys. **10**, p. 304 u. **11**, p. 376.

[3]) Gilberts Ann. Phys. **7**, p. 183.

[4]) Haldane, Gilberts Ann. Phys. **7**, p. 190 u. 202.

[5]) In Voltas Brief an Banks l. c.; s. auch Davy, Nicholsons Journ. of natur. philos. **4**, p. 396 u. 527. — Gilberts Ann. Phys. **8**, p. 301 und Brugnatelli, Annali di Chimica 1800 **18**, p. 136. — Gilberts Ann. Phys. **8**, p. 28.

verschiedenen Gläser sich so in Verbindung setzen lassen, daß das Zink des ersten Glases das Silber des zweiten, das Zink des zweiten das Silber des dritten berührt und so fort, bis Zink und Silber aller Gläser auf diese Art verbunden sind (Fig. 2)[2]).

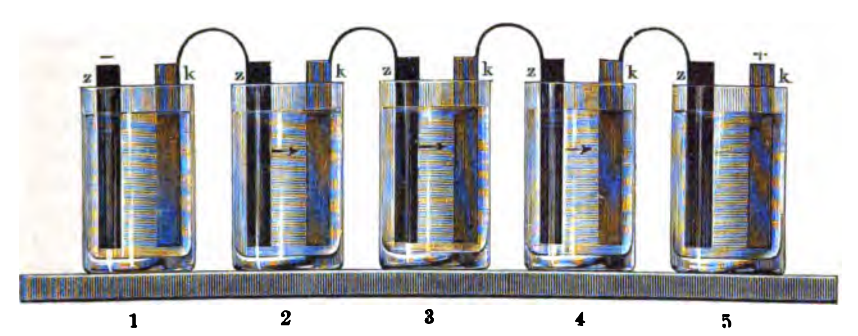


Fig. 2. Voltas Becherapparat.

Dieser Becherapparat wurde von Cruikshank[1]) in einen Trogapparat (Fig. 3)[2]) umgewandelt: „Ich ließ aus Holz, welches im Backofen gedörrt war, eine Art von Trog machen, der 26 Zoll lang, 1,7 Zoll tief und 1,5 Zoll breit war, und in die Längsseiten desselben Falzen einschneiden, jede ungefähr 0,1 Zoll tief und so breit, daß zwei aufeinander gelötete Platten Zink und Silber, jede von 1,6 Quadratzoll

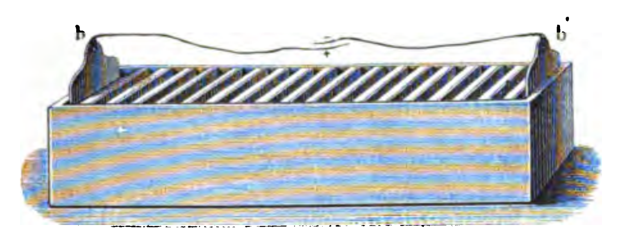


Fig. 3. Trogapparat.

Oberfläche, sich genau hineinschieben ließen. Die Falzen hatten eine solche Entfernung voneinander, daß je drei derselben eine Länge von 1,3 Zoll einnahmen, so daß die ganze Maschine 60 Plattenpaare faßte. Die zusammengelöteten Zink-Silberplatten wurden mittels eines Kittes aus Harz und Wachs völlig wasserdicht an den Trog gekittet, so daß kein Tröpfchen Wasser aus einer Zelle in die andere oder zwischen die zusammengelöteten Platten dringen konnte; ein Umstand, der von wesentlichem Einfluß auf die Güte der Maschine ist, welche ohnedies nur eine schwache Wirkung hat. Die Zellen oder Zwischenräume zwischen jedem so verkitteten Plattenpaare gieße ich voll liquiden salzsauren Ammoniaks, welches die Stelle der nassen Pappe in Voltas Säule vertritt, dem Endzwecke jedoch weit besser als diese entspricht.

[1]) W. Cruikshank, Nicholsons Journ. of natur. philos. 4, p. 254 u. 5, p. 80, 239. — Gilberts Ann. Phys. 1801, 7, p. 99 und 9, p. 353.

[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik 3. Braunschweig 1888—90.

Es versteht sich, daß auch hier die Plattenpaare alle einerlei Stellung haben, und in allen die Silberseiten nach derselben Seite zu gerichtet sein müssen, damit Zink und Silber stets gehörig wechseln. — Ich habe den neuen Apparat einen ganzen Monat hindurch gebraucht, und so oft ich die Salzauflösung oder das salzsaure Ammoniak erneuerte, schien er wieder völlig so wirksam zu sein, als gleich zu Anfang. Ein Zusatz von sehr wenig Salpetersäure oder Salzsäure zur Kochsalzauflösung verstärkt die Wirksamkeit desselben außerordentlich."

Eine originelle Aenderung dieser Apparate führte Oerstedt[1]) aus. Er nahm 4 Zoll hohe und 1 Zoll weite Gläser und legte auf den Boden eines jeden etwas Blei, Zinn oder Zink, oder ein aus diesen Metallen gemischtes Amalgam. Das schmälere Ende eines zuvor in Quecksilberauflösung getauchten und, die Enden ausgenommen, mit einer Mischung aus Wachs und Harz überzogenen, streifenförmig geschnittenen Kupferblättchens wurde in dieses Amalgam gesteckt, das andere breite Ende in das nächste Glas hineingebogen, so daß es in einiger Entfernung über dem Amalgam blieb. Auf das Amalgam warf er einige Zinkstückchen, füllte in die Gläser Zinksulfatlösung, dem noch etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, und überzog die Ränder der Gläser mit einer Mischung aus Wachs und Harz, um das Uebersteigen salziger Inkrustationen über die Ränder zu vermeiden.

Davy[2]) wandte als Flüssigkeit verdünnte Salpetersäure an und erhielt dadurch sehr kräftige Wirkungen.

Wilkinson[3]) erhöhte die Wirksamkeit des Trogapparates, indem er den Trog durch hölzerne Zwischenwände, welche einen halben Zoll voneinander entfernt und gut verkittet waren, in verschiedene Zellen teilte. Je eine Zink- und Kupferplatte, die von den Holzwänden überragt wurden, lötete er an die Enden eines Metallbogens an, der so lang war, daß sich die Platten in zwei aneinander stoßende Zellen hineinschieben ließen. An der höchsten Stelle dieser Bogen waren Ringe angelötet, durch welche eine eiserne Stange zu stecken war, an der die Platten aus den Zellen herausgehoben werden konnten. Durch diese Einrichtung gewann er eine viel größere metallische Oberfläche als Cruikshank.

Eine weitere Verbesserung führte 1815 Wollaston[4]) ein, indem er den Zinkblechen beiderseits gleich große Flächen von Kupfer oder einem anderen Metalle gegenüberstellte; „denn wenn nur der einen Zinkfläche eine Kupferplatte gegenübersteht, so geht die Wirkung der anderen Zinkfläche fast ganz verloren".

Fig. 4[5]) zeigt ein solches Plattenpaar: die Zinkplatte z ist durch Holzstückchen vor leitender Berührung mit der Kupferplatte k geschützt. Von letzterer führt ein Kupferstreifen b zur Zinkplatte des vorhergehenden Elementes; wird ein solches Plattenpaar allein gebraucht, so bilden a und b die Pole.

[1]) Oerstedt, Gilberts Ann. Phys. 1803, **14**, p. 237.

[2]) Davy, Journ. of the Royal Institution 1802. — Gilberts Ann. Phys. **12**, p. 353.

[3]) Wilkinson, Philos. mag. Nr. 105. — Gilberts Ann. Phys. 1810, **36**, p. 359, cf. Prechtl, daselbst **44**, p. 108 u. **46**, p. 324.

[4]) Children, Transact. of the Royal Soc. 1815. — Gilberts Ann. Phys. **52**, p. 355. — Brief von Wollaston an Thomson vom 5. Aug. 1815; Ann. of Philos. 1815. — Gilberts Ann. Phys. **54**, p. 3; cf. Gilbert, daselbst p. 11.

[5]) Fig. 4 bis 6 aus Müller-Pouillet, Physik **3**.

Fig. 5 zeigt die **Wollastonsche Batterie** von fünf Plattenpaaren. Dieselben sind sämtlich an einer Holzleiste befestigt, so daß man sie gleichzeitig in die Flüssigkeit eintauchen und wieder herausnehmen kann. Zur Füllung der Gefässe wendet man Wasser an, dem $^1/_{12}$—$^1/_{20}$ an Schwefelsäure zugesetzt ist.

Statt der einzelnen Gläser wendet man auch Tröge von gebranntem und glasiertem Tone an, welche durch Scheidewände in einzelne Zellen geteilt sind, so daß immer ein Plattenpaar in eine Zelle kommt.

Absolut nötig ist diese Absonderung nicht; die Säule ist auch noch wirksam, wenn man sämtliche Plattenpaare in ein Gefäß ohne alle Abteilungen eintaucht; allerdings geht hier ein Teil des Effekts durch Nebenschließung verloren, der Verlust ist aber umso geringer, je kleiner die Anzahl der Plattenpaare ist.

Fig. 4. Elektrodenpaar zu Wollastons Batterie.

1822 konstruierte Hare[1]) in Philadelphia ein galvanisches Element, welches er „Kalorimotor" nannte, weil es mit demselben am besten gelang, die Hitzewirkungen des Stromes wie Erglühen von Metalldrähten, Schmelzen derselben u. a. zu verwerten. Alle Zinkplatten waren an der einen, alle Kupferplatten an der anderen Seite eines länglich viereckigen

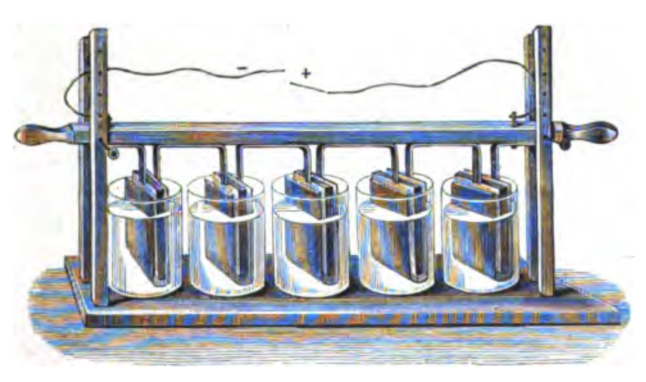


Fig. 5. Wollastons Batterie.

Rahmens, der etwas breiter als die Platten gewählt wurde, befestigt, und alle Zinkplatten durch einen, alle Kupferplatten durch einen zweiten Zinnstreifen miteinander verbunden, so daß das Ganze wie eine Zinkplatte und eine Kupferplatte wirkte; die Platten wurden in ein Gefäß ohne Scheidewände mit angesäuertem Wasser gestellt.

---

[1]) Gilberts Ann. Phys. 71, p. 126.

Dieser Apparat wurde zuerst[1]) von Faraday zu seinen elektromagnetischen Versuchen und dann von vielen anderen zu denselben und ähnlichen Zwecken benutzt und dabei vielfach abgeändert; es bekamen die Metallplatten andere Formen, indem man größere Platten in verschiedener Weise bog[2]), bis daraus schließlich die „Spirale" wurde (Fig. 6): Auf einem Holzzylinder, welcher etwa 8 cm im Durchmesser hatte und 0,3 bis 0,5 m hoch war, wurden zwei Platten, die eine von Zink, die andere von Kupfer, gleichsam aufgewickelt, welche durch Tuchstreifen voneinander getrennt waren. Man erhielt so ein Plattenpaar von 5 bis 6 qm Oberfläche.



Fig. 6. Hares Spirale.

Die „Spirale" wurde die Grundform der meisten neueren Elemente; man gibt den Metallplatten die Form eines hohlen Zylinders, lötet einen Metallstreifen zur Verbindung mit dem folgenden Elemente an und stellt sie konzentrisch ineinander und in das Säuregefäß.

Ueber andere Batterien dieser Art, mit denen am Anfange dieses Jahrhunderts eine große Reihe glänzender Entdeckungen gemacht wurden, siehe noch Fußnote [3]).

Volta hatte bei seinen Versuchen gefunden, daß bei der Berührung heterogener Leiter eine solche Verteilung der Elektrizität stattfindet, daß sie eine konstante Potentialdifferenz auf den sich berührenden Leitern hervorbringt und unterhält. Die Größe dieser Potentialdifferenz während der Berührung ist unabhängig von der Kapazität, also von der Größe, Gestalt und gegenseitigen Lage der sich berührenden Leiter, sowie von der Größe der sich berührenden Flächen, ferner unabhängig von den absoluten Werten des Potentials, also auch von den etwa zugeführten oder abgeführten Elektrizitätsmengen. Sie hängt allein ab von der materiellen Beschaffenheit (und der Temperatur) der Leiter.

Volta hatte seine „Fundamentalversuche" mit verschiedenen Metallpaaren angestellt und dabei am Elektrometer unter sonst gleichen Umständen verschieden große Ausschläge erhalten. Er ordnete[4]) die

---

[1]) Gilberts Ann. Phys. **71**, p. 127.

[2]) Zuerst G. G. Schmidt, Gilberts Annalen **72**, p. 2.

[3]) Stadion, Gilberts Ann. **55**, p. 471. — Children, Philos. Transact. 1809, Gilberts Ann. **36**, p. 364. — Ritter, Gilberts Ann. **18**, p. 7. — Hauff, Gilberts Ann. **15**, p. 77, dazu Voltas Brief an Böckmann aus Como vom 18. Juni 1803 in Gilberts Ann. **15**, p. 87. — Trogapparat der Berliner Akademie, Gilberts Ann. **28**, p. 130. — Otteny und Trommsdorff, Journ. f. Pharm. **17**, I p. 115 u. II p. 27. — Gilberts Ann. **30**, p. 330. — Erdmann, Gilberts Ann. **12**, p. 458. — Pepy, The Monthly Magazine 1803, p. 259. — Gilberts Ann. **15**, p. 237 u. 466. — Apparate der Royal Instit. in London, mit denen Davy seine Entdeckungen gemacht: Philos. Transact. for 1808 u. 1809; Bibliothèque britann., Sept. 1808. — Gilberts Ann. **31**, p. 116 u. **32**, p. 371. 374. — Philos. Transact. f. 1810. — Gilberts Ann. **37**, p. 50.

[4]) Fundamentalversuch Voltas, Annali di Chimica **14**. — Auszüge aus Briefen Voltas, Gilberts Ann. **9**, p. 239, 252, 380; s. Pfaff, daselbst **10**, p. 221, 392, 424, 433. — Rapport fait à la classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut national sur les expériences du citoyen Volta. Paris 1801. — Gilberts Ann. **10**, p. 389.

Körper in eine „Spannungsreihe", welche so hergestellt ist, daß immer jeder vorausgehende Körper das höhere, jeder nachfolgende das niedrigere Potential annimmt. Das Zink wird danach mit allen übrigen Substanzen der Reihe positiv, der Braunstein, welcher am entgegengesetzten Ende seinen Platz hat, mit allen übrigen negativ elektrisch. Solche Spannungsreihen sind später noch von verschiedenen Forschern [1]) aufgestellt worden. Hier wiedergegeben seien die von

Volta	Seebeck	Pfaff	Pictet
+	+	+	+
Zink	Zink	Zink	Zink
Blei	Blei (poliert)	Kadmium	Blei
Zinn	Zinn	Zinn	Zinn
Eisen	Blei (rauh)	Blei	Wismut
Kupfer	Antimon	Wolfram	Antimon
Silber	Wismut	Eisen	Eisen
Gold	Eisen	Wismut	Kupfer
Kohle	Kupfer	Antimon	Gold
Graphit	Platin	Kupfer	—
Braunstein	Silber	Silber	—
—	—	Gold	—
—	—	Tellur	—
—	—	Platin	—
—	—	Palladium	—

Man sieht, daß die Reihen nicht ganz übereinstimmen, was vermutlich auf Unreinheiten in den verschiedenen Metallen zurückzuführen ist; dadurch müssen ganz regellose Resultate erhalten werden, denn keine Mischung zweier oder mehrerer Metalle nimmt den Ort der Spannungsreihe ein, welchen sie als Mittel aus ihren Faktoren genommen, der Rechnung nach einnehmen sollte [2]).

Aus den Ausschlägen des Strohhalmelektrometers berechnete Volta (relative) Werte für die elektromotorischen Kräfte verschiedener Kombinationen und fand

Zink | Blei	= 5	Kupfer | Silber	= 1
Blei | Zinn	= 1	Zink | Silber	= 12
Zinn | Eisen	= 3	Zinn | Kupfer	= 5
Eisen | Kupfer	= 2	Zink | Eisen	= 9

Addiert man die elektromotorischen Kräfte der ersten fünf Kombinationen, so erhält man als Summe 12, das ist aber dieselbe Zahl, welche als Wert der Spannungsdifferenz von Zink | Silber ermittelt wurde. Ebenso verhält es sich mit der Kombination Zinn—Kupfer; denn man hat

$$\underbrace{\text{Zinn} \mid \text{Eisen}}_{3} + \underbrace{\text{Eisen} \mid \text{Kupfer}}_{2} = \underbrace{\text{Zinn} \mid \text{Kupfer}}_{5}$$

---

[1]) Maréchaux, Gilberts Ann. **11**, p. 126. — Désormes, Ann. de Chim. **37**, p. 284 ff.; Gilberts Ann. **9**, p. 18. — Haldane, Journ. of nat. philos. **4**, p. 241. — Gilberts Ann. **7**, p. 193, 202. — v. Arnim, Gilberts Ann. **8**, p. 170. — Treviranus, Gilberts Ann. **8**, p. 56, 279. — Lehot, Journ. de physique **9**, p. 135; vorgelesen im Nationalinstitut im Dez. 1800. — Gilberts Ann. **9**, p. 195. — Jäger, Gilberts Ann. **12**, p. 126. — Pfaff, Gilberts Ann. **23**, p. 52. — Heidmann, Gilberts Ann. **21**, p. 93.

[2]) Ritter, Gilberts Ann. **16**, p. 293 ff. — Pfaff, daselbst **23**, p. 52.

und dasselbe trifft zu bei Zink | Eisen; nämlich

$$\underbrace{\text{Zink} \mid \text{Blei}}_{5} + \underbrace{\text{Blei} \mid \text{Zinn}}_{1} + \underbrace{\text{Zinn} \mid \text{Eisen}}_{3} = \underbrace{\text{Zink} \mid \text{Eisen}}_{9}$$

Daraus ergibt sich das Gesetz: Die Potentialdifferenz zwischen zweien dieser Leiter ist gleich der Summe der Spannungsdifferenzen aller dazwischen liegenden Kombinationen der Spannungsreihe[1]).

Die Reihenfolge der Metalle in der Spannungsreihe ist je nach der Zusammensetzung der Lösung, in welche dieselben eingetaucht werden, eine verschiedene, wie folgende Tabelle für zwei Metalle in einer Lösung zeigt.

Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure u. 7 Vol. Wasser)	Verdünnte Schwefelsäure	Salmiaklösung	Kochsalzlösung	Kalilauge
+ Zink	Zink	Zink	Zink	Zink
Blei	Eisen	Blei	Blei	Zinn
Zinn	Zinn	Zinn	Zinn	Antimon
Eisen	Blei	Eisen	Eisen	Blei
Nickel	Aluminium	Wismut	Antimon	Wismut
Wismut	Nickel	Antimon	Wismut	Eisen
Antimon	Antimon	Silber	Kupfer	Kupfer
Kupfer	Wismut	Quecksilber	Silber	Nickel
— Silber	Kupfer	Kohle	Platin	Silber
—	Silber	Platin	—	—
—	Platin	Graphit	—	—
—	—	Braunstein	—	—
		(Superoxyde des Silbers u. Bleis)		

Volta glaubte (l. c.), daß die Eigenschaft, durch Berührung eine Spannungsdifferenz zu zeitigen, allen festen Körpern zukomme, daß eine solche aber zwischen festen und tropfbar flüssigen nicht stattfinde. Er teilte daher alle Körper in Leiter erster Ordnung und zählte dazu die festen Substanzen, und Leiter zweiter Ordnung, die Flüssigkeiten.

Die Annahme Voltas war aber irrtümlich. Heute nennt man alle Körper, welche, indem sie leiten, eine chemische Umänderung erfahren, gleichviel ob sie fest — z. B. Chlorsilber — oder flüssig sind: Leiter zweiter Ordnung; während die Leiter erster Ordnung — die Metalle — durch die Stromleitung keine dauernde Aenderung erfahren.

Volta selbst hatte die Erfahrung gemacht, daß auch zwei verschiedenartige Flüssigkeiten in Berührung mit einem einzigen oxydierbaren festen Leiter zu wirksamen galvanischen Kettenverbindungen geeignet sind; Ritter[2]) äußerte 1801 die Vermutung, daß auch zwei

[1]) Volta, l. c. und Bestätigung durch Hildebrand, Gilberts Ann. **80**, p. 71.
[2]) Ritter, Gilberts Ann. **7**, p. 439.

verschiedene flüssige Leiter mit einem festen, z. B. mit einem Metalle, mehrfach in geeigneter Weise miteinander verbunden, auf dieselbe Weise wie zwei feste und ein flüssiger Leiter Batterien von großer Wirksamkeit geben würden — ein Problem, das dann von Davy[1]) gelöst wurde. Auch hier wurden die „verschiedenen leitenden Flüssigkeiten nach dem Grade ihres chemischen Wirkungsvermögens und ihrer galvanischen Aktion" in eine Reihe geordnet[2]).

Endlich entstehen auch Spannungsdifferenzen, wenn Flüssigkeiten verschiedener Konzentration übereinander geschichtet werden; man erhält auf diese Weise Flüssigkeits- oder Konzentrationsketten. Da dieselben eine praktische Bedeutung nicht haben, so wird von ihnen erst bei der „Theorie des Galvanismus" die Rede sein.

Trockene Säulen.

Im Jahre 1806 konstruierte Behrens[3]) eine Voltasche Säule, in welcher statt der feuchten Zwischenlage ein trockener „passiver Leiter" verwendet wurde. Die Säule bestand aus Feuersteinen, deren entgegengesetzte Seiten mit Kupfer bezw. Zink durch Reiben überzogen waren, und aus Scheiben von Zink, Kupfer und Goldpapier, so aufeinander geschichtet, daß die Goldseite des Papiers auf das Kupfer zu liegen kam.

1807 benutzte Maréchaux[4]) eine „trockene" Säule aus Messing- und Zinkplatten mit dazwischen gelegten, nicht angefeuchteten Pappscheiben.

Erst später konstruierte Zamboni seine trockene Säule[5]); dieselbe bestand aus runden Scheiben unechten Silberpapiers, d. h. Papiers, welches auf einer Seite mit einer Legierung von Zink und Zinn überzogen, auf der anderen Seite mit Baumöl oder einer Auflösung von Zinkvitriol bestrichen und mit Braunsteinpulver bestreut war. 2000 und mehr solcher Scheiben wurden aufeinander gelegt und zu zwei Säulen geschichtet, so daß in der einen alle Zinkseiten, in der anderen alle Manganseiten nach oben gewendet waren, worauf jede mit einer Röhre aus Schwefel umhüllt wurde; jede dieser Säulen wurde dann in einen Glaszylinder gestellt und dieser mit einer Messingkappe bedeckt, welche mit einer Kugel versehen war, die durch einen Draht mit dem oberen Ende der Säule verbunden wurde. Die beiden Säulen waren unten leitend miteinander verbunden.

Zamboni verbesserte die trockene Säule in der Folge auf verschiedene Weise[6]) [7]) [8]) [9]).

---

[1]) Davy, Philos. Trans. for 1801; Gilberts Ann. **11**, p. 388.
[2]) Heidmann, Gilberts Ann. **21**, p. 102; s. a. daselbst **9**, p. 202, **10**, p. 322, **22**, p. 52.
[3]) Behrens, Gilberts Ann. **28**, p. 2.
[4]) Gilberts Ann. **25**, p. 5.
[5]) Gilberts Ann. **49**, p. 47, 183, 392.
[6]) Zamboni, Gilberts Ann. **60**, p. 151 ff.
[7]) S. noch Jäger, Ueber die Theorie der trockenen Säulen; Gilberts Ann. **49**, p. 47, **50**, p. 214, **51**, p. 195, **52**, p. 81 u. 227; dagegen Pfaff, Gilberts Ann. **51**, p. 436 u. **52**, p. 108; ferner v. Bohnenberger, daselbst **58**, p. 346.
[8]) Parrot, Gilberts Ann. **55**, p. 165, **60**, p. 183, **61**, p. 268 ff.
[9]) Pohl, Gilberts Ann. **69**, p. 181. — Erman, daselbst **64**, p. 45.

Am bequemsten konstruiert man die trockenen Säulen aus unechtem Gold- (Kupfer) und Silber-(Zinn)Papier: Man klebt mit Kleister einen Bogen unechten Silberpapiers und einen Bogen unechten Goldpapiers mit den Papierseiten zusammen, so daß man ein Papierblatt hat, welches auf der einen Seite mit Kupfer, auf der anderen mit Zinn belegt ist. Mehrere solcher Blätter werden aufeinander gelegt und mittels eines stählernen Durchschlagers Scheiben ausgeschlagen, welche 1/2 bis 1 cm Durchmesser, wenn man kleinere, 2 bis 4 cm, wenn man größere Säulen herstellen will, erhalten. Dieselben werden in eine gut isolierende Glasröhre gebracht, an welcher einerseits bereits eine messingene Kapsel angekittet ist, und zwar so geschichtet, daß dasselbe Metall stets nach derselben Seite gekehrt ist. Ist das ganze Röhrchen fest mit Scheiben angefüllt, so wird auch das obere Ende mit einer Messingkapsel verschlossen. Die beiden Kapseln bilden die beiden Pole der Säule.

Zu chemischen Wirkungen sind diese Säulen unbrauchbar.

Die Bezeichnung „trockene Säulen" ist übrigens, streng genommen, falsch; denn wirklich trockene Säulen sind gänzlich wirkungslos [1]); stets müssen in denselben, wenn auch kleine Feuchtigkeitsmengen vorhanden sein, die die Elektrizitätserregung bedingen.

Neuerdings hat man den Trockenelementen eine andere Form gegeben, in der sie erheblich kräftigere Wirkungen hervorrufen. Die gewöhnliche Form ist ein Zinkzylinder, welcher als Elektrode dient und an der Spitze mit einer Klemmschraube versehen ist; in der Mitte des Zinkzylinders befindet sich, ohne dessen Boden zu berühren, eine ebenfalls mit Klemmschraube versehene Kohleplatte. Diese beiden Elektroden sind durch ein Diaphragma aus Paraffin- oder Wachspapier getrennt, in welchem der Erreger untergebracht ist. Als Erreger kann man alle Salze verwenden, welche auch für nasse Elemente gebräuchlich sind; seine Zusammensetzung wird indessen meistens geheim gehalten; die gewöhnliche Form, in der der Erreger zur Anwendung kommt, ist die der Paste. Das ganze Element ist oben mit Wachs oder Pech verschlossen.

Die elektromotorische Kraft der neueren Trockenelemente schwankt zwischen 1,3 bis 1,5 Volt; die Stromstärke schwankt je nach der Größe; einige Elemente ergeben 6 bis 8 Amp.

Als Beispiele solcher Trockenelemente seien folgende kurz beschrieben [2]):

Das **Gassner-Element**, eines der ersten brauchbaren und viel verbreiteten neueren Trockenelemente, ist von dem Mainzer Arzt Dr. Gassner jun. erfunden. Dasselbe bestand ursprünglich aus einem Zinkzylinder, der gleichzeitig Elektrode war, und die aus Salmiak, Zinkoxyd, Wasser und indifferenten Stoffen bestehende Paste nebst der Kohleelektrode umschloß. Da diese Anordnung sich nicht sehr haltbar erwies, wurde der Zinkzylinder durch einen solchen aus mit Glanzlack überzogenem Papierstoff ersetzt, welcher die Paste nebst der Zink- und der Kohleelektrode aufnahm und in üblicher Weise mit einer pechartigen Masse vergossen wurde.

Hellesens Element, welches von Siemens & Halske in den Handel

---

[1]) Erman, Gilberts Ann. **25**, p. 1.

[2]) Electr. World 1895, **6**, p. 171.

gebracht wird, besteht aus einem Außenbehälter und einem Innenbehälter aus Zink; die in die Mitte eingesetzte Kohle ist von einem Sacke umhüllt, welcher eine Depolarisationsmasse enthält; der Raum zwischen dem Sacke und der inneren Wandung des Zinkzylinders ist mit einer schleimigen Masse, den die elektrische Erregung hervorbringenden Elektrolyten, angefüllt. Zwischen dem Zinkzylinder und dem äußeren Behälter befindet sich eine Füllung von Sägespänen oder Schlackenwolle.

Ueber dem Sacke befindet sich eine Lage aus Pariser Pflaster und darüber eine Schicht Pech. In der Höhe der Pflasterschicht hat der innere Zinkzylinder, nahe am Boden der Außenbehälter, je zwei kleine Löcher, aus denen etwa auftretende Gase aus dem Innern durch die Schlackenschicht nach außen entweichen können. Das Element besitzt nach Prüfungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt große Dauerhaftigkeit, rasches Erholungsvermögen, gute Depolarisation, geringen inneren Widerstand und für Trockenelemente hohe elektrische Leistungsfähigkeit.

Die beiden vorgenannten Elemente werden besonders für den Mikrophonbetrieb der Fernsprechanschlüsse verwendet.

Das Element von Bryan besteht aus einem halbzylindrischen Zinkbehälter, welcher die Kohle und den Erreger enthält und von der Kohle durch einen Streifen paraffinierten Papiers isoliert ist. Der Erreger besteht aus 6 Teilen Eisenvitriol, 1 Teil Quecksilbersulfat und 5 Teilen Gips; diese Mischung wird durch Wasser zur plastischen Masse verarbeitet und dann sogleich in das Element gefüllt, worauf das Füllloch mit Wachs verschlossen wird.

Bei dem Trockenelemente von Koller besteht der Erreger aus Platten von erregender Masse in Gelatineform. Die Diaphragmen in der Zelle bestehen aus durchlöcherten Stücken wasserdichter Isoliermasse, wie Guttaperchapapier, Paraffinpapier etc. Um die Platten herzustellen, wird Agar-Agar in seinem 16- bis 20fachen Gewichte Wasser gekocht, bis er keine Struktur mehr zeigt; man kann, um Austrocknen und Schrumpfen zu verhindern, 6 Teile Zuckersirup zusetzen. Die Masse wird zur gewünschten Dicke eingekocht und, ehe sie zu fest wird, mit Metallsalzen oder deren konzentrierten Lösungen vermischt. Alle Metallsalze, welche das Koagulieren der Agar-Agar-Masse nicht verhindern, sind anwendbar. Die fertige Paste wird in Blöcke und dann in Platten geschnitten, und diese werden dann zwischen die Elektroden eingelassen.

Konstante Ketten.

Die Voltasche Säule und ihre verschiedenen Abänderungen leiden sämtlich an dem Uebelstande, daß ihre Wirkung schnell abnimmt, so daß sie schon nach kurzer Zeit keinen Strom mehr liefern. Das ist eine Erscheinung, welche wir bei allen Ketten, deren Elemente aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehen, wiederfinden. Die Ursache derselben liegt darin, daß der Strom auch durch die Flüssigkeit geht und dabei eine Zersetzung derselben unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorruft.

Bei einem Elemente Zink—Kupfer—verdünnte Schwefelsäure bewirkt der abgeschiedene Sauerstoff Oxydation des Zinks und Bildung von Zinkoxyd, welches sich in der Säure zu Zinksulfat löst, so daß die metallische Oberfläche des Zinks stets erhalten ist. Die Zinksulfatlösung aber gibt Veranlassung zur Abscheidung von metallischem Zink [1])

[1]) Siehe Daniell, Phil. Transact. f. 1836, p. 107. — Pogg. Ann. Phys. Chem. 42, p. 269.

auf der negativen Kupferelektrode; der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff wandert ebenfalls zum Kupfer und lagert sich, da er mit demselben sich nicht verbinden kann, als Gashaut auf seine Oberfläche; dadurch wird einmal die direkte Berührung der Flüssigkeit mit dem Metalle verhindert, dann aber auch ein dem ursprünglichen entgegengesetzter Strom erzeugt, weil ja an die Stelle des in der Flüssigkeit negativen Kupfers nunmehr eine positive Wasserstoffgasschicht getreten ist. Die Folge davon ist eine bald merklich hervortretende Schwächung der Kette.

Solche Veränderungen, welche die Metalloberflächen durch den Strom erleiden und diesen schwächen und endlich aufheben, bezeichnet man als „galvanische Polarisation".

Um diese Uebelstände zu beheben, muß man noch eine zweite, depolarisierende Flüssigkeit in das Element einführen, welche den Wasserstoff durch Oxydation unschädlich macht [2] [4]. Mehr oder weniger gut ist als Depolarisator jede oxydierende Substanz geeignet.

Man erhält dadurch **konstante Ketten**, welche, wenigstens für längere Zeit, einen konstanten Strom liefern.

Die meisten konstanten Ketten bestehen aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten, welche durch eine poröse Scheidewand oder mittels Schichtung nach dem spezifischen Gewichte verhindert werden, sich zu mischen. Als poröse Scheidewand wurde ursprünglich tierische Blase [1]) angewendet, welche später [2]) durch hohle, poröse Tonzylinder, „Tonzellen", ersetzt wurde. Dieselben müssen den Strom durchlassen, ohne ihm einen allzu großen Widerstand zu bieten, und müssen schnell und gleichmäßig zu durchfeuchten sein, ohne daß Flüssigkeit hindurchtritt.

Konstante Ketten sind in verschiedensten Kombinationen in großer Menge hergestellt worden, so daß hier nur diejenigen besprochen werden können, welche in chemischen Laboratorien am häufigsten Anwendung finden.

Eine konstante Kette stellte Grove [3]) 1839 dar, indem er Zink in verdünnte Schwefelsäure tauchen ließ und Platin in Salpetersäure, welche in einer Tonzelle in dem Schwefelsäuregefäß stand.

Diese Kette besitzt eine elektromotorische Kraft von 1,93 Volt; die Konstanz derselben wird dadurch erhalten, daß der bei der Zersetzung der Schwefelsäure frei werdende Wasserstoff der Salpetersäure Sauerstoff entzieht und sich dadurch zu Wasser oxydiert, welches allmählich die Salpetersäure verdünnt; während das durch Reduktion der Salpetersäure entstehende Stickoxyd sich teils löst, teils in die Luft entweicht, wo es zu den roten Dämpfen von Stickstoffdioxyd oxydiert wird; dadurch tritt eine allmähliche Schwächung dieser wie auch der folgenden Bunsen-Kette ein [5]).

Die Kostbarkeit des Platins ist ein Hindernis für eine allgemeine Anwendung Grovescher Batterien; dieser Nachteil wurde 1840 durch

---

[1]) Becquerel, Ann. chim. phys. **41**, p. 20.
[2]) Becquerel, Biblioth. univers. **60**, p. 215. — Pogg. Ann. Phys. Chem. 1836, **37**, p. 429.
[3]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **48**, p. 301; s. a. Grüel, daselbst **51**, p. 381.
[4]) Daniell, l. c.
[5]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **73**, p. 499.

Cooper[1]) behoben, welcher das Platin durch Retortenkohle ersetzte; sein Element bestand aus amalgamiertem Zink in angesäuertem Wasser und Kohle in konzentrierter Salzsäure, die in einer Tonzelle eingeschlossen waren.

Bunsen änderte 1841[2]) das Element dahin ab, daß er statt der Tonzelle eine poröse Kohlezelle, die durch heftiges Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Koks und Formen hergestellt war, und statt der Salzsäure rauchende Salpetersäure verwendete. Später trat dann an die Stelle der Kohlezelle das Kohleprisma in einer porösen Tonzelle.

Das **Bunsen-Element** in der heutigen Form ist gewöhnlich so ausgeführt, daß in einem zylindrischen Glasgefäß ein den negativen Pol

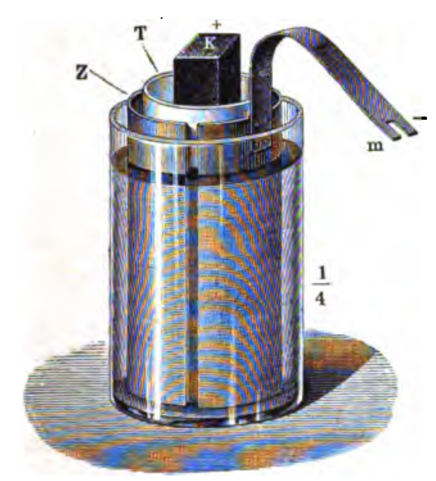



Fig. 7. Bunsen-Element.



Fig. 8. Kohleprisma des Bunsen-Elements.

darstellendes, amalgamiertes, zylinderförmig gebogenes, starkes Zinkblech steht, in dessen Mitte sich eine poröse Tonzelle befindet mit einem Prisma aus möglichst harter, dichter Retortenkohle. Die Tonzelle ist gefüllt mit konzentrierter Salpetersäure, der ringförmige Raum im Glasgefäß mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) (Fig. 7 und 8)[3]).

Der damit erhaltene Strom ist anfangs sehr kräftig, läßt aber nach einigen Stunden bedeutend nach.

Beim Gebrauch der Bunsen-Batterie ist darauf zu achten, daß die Zinkzylinder stets gut amalgamiert sind, sonst[4]) werden sie unter Wasserstoffentwicklung schnell zerstört. Das Amalgamieren des Zinks geschieht entweder in der Weise, daß die gut gereinigten Zylinder in ganz verdünnte Schwefelsäure getaucht werden, worauf man etwas Quecksilber darauf gießt und dieses mit einer Bürste gleichmäßig ver-

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **49**, p. 589. — J. F. Cooper, Phil. Mag. III, 16, p. 35 (1839). — B. Silliman, Amer. Journ. of Science and Arts **44**, p. 180 (1843).

[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **54**, p. 417 u. **55**, p. 265. — Ann. Chim. Phys. III, 8, p. 28.

[3]) Aus Müller-Pouillet, Physik **3**.

[4]) Unwirksamkeit verdünnter Säuren auf amalgamiertes Zink, s. Grove, Pogg. Ann. Phys. Chem. **48**, p. 310.

teilt; oder man taucht die Zinkzylinder in eine Quecksilberlösung, welche durch Auflösen von 200 Teilen Quecksilber in 1000 Teilen Königswasser und Verdünnen der Lösung mit 1000 Teilen konzentrierter Salzsäure erhalten wird.

Ferner ist zu beachten, daß man in die Tonzelle erst dann Salpetersäure gießt, wenn sie von der verdünnten Schwefelsäure ganz durchnäßt ist.

Was schließlich die Kohlen anbetrifft, so tut man gut, die später aus der Salpetersäure herausragenden Enden gut zu erwärmen, dann einige Zeit in geschmolzenes Paraffin zu tauchen und gut abzuwischen. Dadurch vermeidet man das Aufsaugen der Säure und bewahrt so die Klemmschrauben vor der Zerstörung.

Die Kontaktflächen der Klemmschrauben müssen stets metallisch blank sein; die übrigen Flächen überzieht man zum Schutze gegen die Säuredämpfe mit Asphaltlack.

Empfehlenswert ist es auch, die Kohlen mit einem Platinkontakt zu versehen.

Die durch Reduktion der Salpetersäure bedingten Nachteile zu beseitigen, ist in verschiedenster Weise versucht worden. So schlug 1869 Ruhmkorff vor, der Salpetersäure Kaliumbichromat zuzusetzen [1]; 1880 empfahl d'Arsonval [2]) zum gleichen Zwecke Harnstoff oder Urin, was er selbst indessen für wenig praktisch hielt. Nach seiner Rechnung würden von 1 kg Salpetersäure nur 130 g zur Depolarisation verbraucht, und das Gesamtgewicht der verbrauchten Säure ist im Mittel zehnmal so groß wie das des verbrauchten Zinks. Er will daher die Salpetersäure durch Kupferchlorür und Salzsäure ersetzen; er findet dann bei geöffnetem Stromkreise eine elektromotorische Kraft = 1,5 Volt und erhält bei geschlossenem Strome eine Stärke von 8 bis 12 Amp. Es scheidet sich während des Gebrauchs des Elementes Kupfer auf der Kohle ab, doch ohne darauf hängen zu bleiben; dasselbe löst sich bei Gegenwart von Salzsäure unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs schnell wieder auf, ein Prozeß, der durch Einblasen von Luft sehr beschleunigt werden kann.

In neuerer Zeit hat Oppermann [3]) dem Bunsen-Element eine Form gegeben, welche nach seinen Untersuchungen allen Ansprüchen genügt. Er verwendet als Depolarisationsflüssigkeit eine Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure und oxydiert die auftretenden nitrosen Gase durch Kaliumpermanganat; statt der Schwefelsäure wendet er 35 %ige Kochsalzlösung oder eine Auflösung von Chlorammonium an und sorgt durch eine einfache Vorrichtung für eine beständige Zirkulation derselben. Weiterhin legt er Wert darauf, daß der Glaszylinder im Verhältnis zur Tonzelle sehr groß gewählt wird; faßt letztere ¼ l, so muß ersterer 1 l aufnehmen können.

Charakteristisch für das Element (Fig. 9) ist die Form der Tonzelle; dieselbe ist mit einem Porzellandeckel verschlossen, durch welchen das oben entsprechend verjüngte Kohlenprisma gesteckt wird; durch Um- resp. Einbiegen der Ränder dieser Deckel ist innerhalb derselben ein Hohlraum hergestellt, welcher ca. 5 ccm Flüssigkeit aufzunehmen

[1]) Saint-Edme, L'Électricité appliquée aux arts mécaniques, à la marine, aux théâtres etc. 1871, p. 14.
[2]) Compt. rend. 1885, **100**, p. 1165.
[3]) Elektrochem. Zeitschr. **1**, p. 62.

vermag und mittels einer Pipette durch ein dazu vorgesehenes Loch mit der konzentrierten Kaliumpermanganatlösung (oder auch schwefliger Säure) beschickt wird. Ist nach 3 bis 4 Stunden das Permanganat verbraucht, so läßt man neue Lösung zufließen, welche die alte in die Tonzelle drückt.

Die elektromotorische Kraft eines Bunsen-Elementes ist = 1,8 bis 1,87 Volt.

Höchst lästig werden die Grovesche und die Bunsensche Kette in ihren gewöhnlichen Formen durch die Dämpfe des Stickstoffdioxyds; die Elemente müssen stets unter gut ziehenden Abzügen stehen; die Klemmschrauben werden schnell angegriffen und müssen oft sauber und blank gemacht werden.

Um beim Bunsen-Element die Amalgamierung des Zinks zu umgehen, kann man statt der Schwefelsäure konzentrierte Chlornatriumlösung anwenden. Der Widerstand ist ebenso klein wie der der Schwefelsäure; die Spannung Zn | NaCl

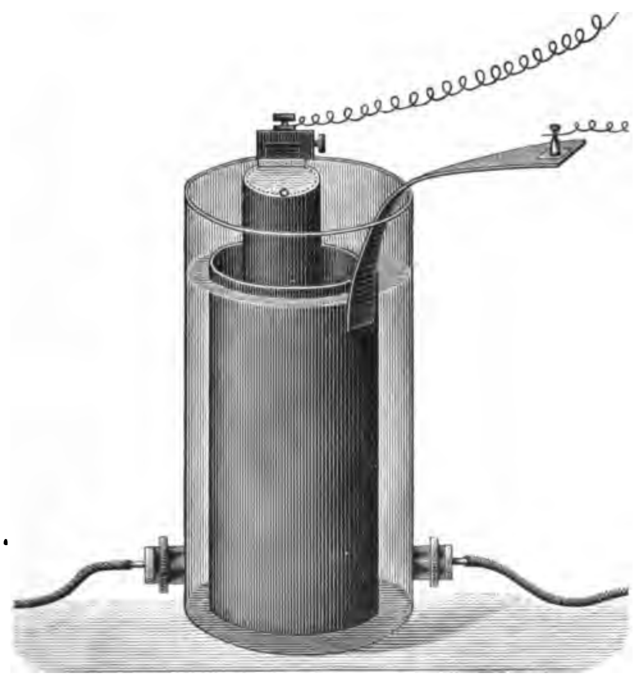


Fig. 9. Bunsen-Element nach Oppermann.

0,548 Volt statt 0,524 für Zn | H^2SO^4. Als Depolarisationsmittel an der anderen Elektrode empfiehlt sich Eisenchlorid. Das Element Zn | NaCl-Lösung [1 : 5], $FeCl^3$ 6 aq-Lösung [2 : 1] | Kohle hat die elektromotorische Kraft 1,720 Volt, die bei Stromentnahme von 1 Amp. stundenlang konstant bleibt. Der innere Widerstand ist 0,3 bis 0,4 Ohm. Die Spannung fällt auf 0,5 Volt, wenn alles Chlorid zu Chlorür reduziert ist[1]).

1836 erfand **Daniell** ein **Element**, bei welchem Zink in verdünnter Schwefelsäure oder in Zinkvitriollösung, Kupfer in Kupfervitriollösung

[1]) Emil Petersen, Zeitschr. f. Elektroch. 5, p. 261 (1898).

steht; beide getrennt durch eine poröse Tonzelle. Die äußere Form der Zelle ist der der vorigen analog.

Dies Element ist konstanter als die vorigen. Diese Tatsache erklärt sich folgendermaßen: Außer der Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff findet gleichzeitig eine solche des Kupfersulfats in Cu und SO^4 statt; das Kupfer geht ans Kupfer. SO^4 oxydiert durch 1 Sauerstoffatom den abgeschiedenen Wasserstoff und geht mit Wasser in Schwefelsäure über, wodurch die Schwefelsäure, welche das Zinkoxyd unschädlich macht, stets erneuert wird. Verbraucht wird also die Kupfervitriollösung; man bringt daher vorteilhaft im oberen Teil des Tonzylinders einen Siebboden an, auf welchen man Kristalle von Kupfervitriol legt, um die Lösung immer konzentriert zu halten.

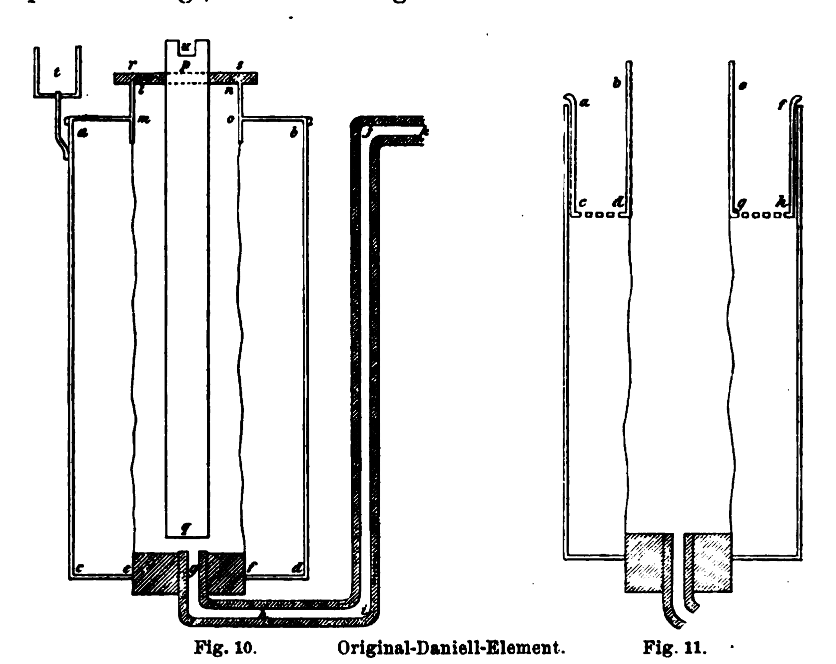


Fig. 10. Original-Daniell-Element. Fig. 11.

Fig. 10 und 11 geben Daniells Element in der Originalform[1]) wieder: a b c d ist ein Kupferzylinder, 6 Zoll hoch und 3½ Zoll weit, oben bei a b offen, unten geschlossen bis auf die Düse e f, die 1½ Zoll weit, zur Aufnahme eines Pfropfens dient, durch welchen der Glasheber g h i j k gesteckt ist. Oben bei a b ist eine zweite Kupferdüse, entsprechend der am Boden befindlichen und gehalten durch zwei horizontale Arme. An diese mit Zwirn festgebunden und unten in den Pfropfen eingeklemmt, dient ein Stück einer Ochsengurgel als poröse Zelle, in welche der amalgamierte Zinkstab p q hineingehängt ist. t ist ein Näpfchen mit Quecksilber; durch dasselbe und mittels einer Vertiefung oben in der Zinkstange können die beiden Metalle der verschiedenen Zellen durch Drähte in Verbindung gesetzt werden. Der Heber g h i k hat die Aufgabe, die Flüssigkeit aus der inneren Zelle konstant abzuführen, wofür von oben stets neue Flüssigkeit nachfließt.

Als Flüssigkeiten dienten in der inneren Zelle verdünnte Schwefelsäure, in der äußeren konzentrierte Kupfervitriollösung. Nachdem Daniell erkannt hatte, daß aus letzterer beim Gebrauche des Elementes sich Kupfer abschied und die Lösung so mehr und mehr verdünnt wurde, was wiederum eine Schwächung der

[1]) Phil. Transact. f. 1836, p. 107 u. 125 ff.; Pogg. Ann. Phys. Chem. 42, p. 272 ff.

Stromintensität zur Folge hatte, brachte er an die obere Düse noch ein Sieb acfh (Fig. 11) an, auf welches er zerstoßenen Kupfervitriol legte, welcher die Lösung stets von gleicher Konzentration erhielt [1]).

Die Daniellsche Kette ist schwächer als die beiden vorigen; ihre elektromotorische Kraft ist = 1,088 Volt [2]).

Sehr wesentlich für die Güte des Elementes ist die Beschaffenheit der Tonzelle. Ist dieselbe zu dicht, so hat das Element einen hohen inneren Widerstand, ist sie zu porös, so dringt Kupferlauge zum Zink und überzieht dieses mit Kupferschlamm, wodurch die Wirkung des Elementes sehr beeinträchtigt wird. Zur Prüfung einer Tonzelle füllt man dieselbe im lufttrockenen Zustande mit Wasser; sie soll dann in wenigen Minuten durchtränkt sein, aber nur außerordentlich langsam

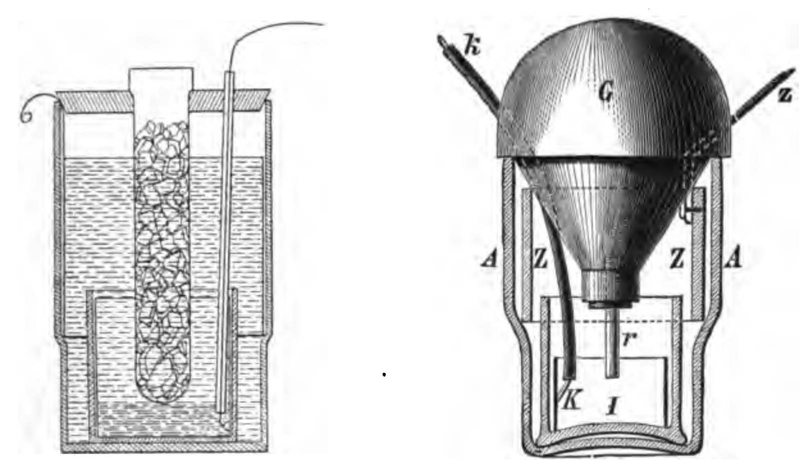


Fig. 12. (Originalform.) Meidinger-Element. Fig. 13. (Neue Form.)

das Wasser durchfließen lassen. Tonzellen, an deren Außenfläche bald nach der Durchfeuchtung das Wasser in Tropfen austritt und herabläuft, sind zu verwerfen.

Soll die Batterie außer Tätigkeit gesetzt werden, so sind die Kohlen und die Tonzellen, letztere mit angesäuertem Wasser, gut zu waschen und dann in trockenem Zustande aufzuheben. Unterläßt man das Waschen, so werden die Zellen durch auskristallisierende Salze zersprengt oder wenigstens beschädigt.

Bei erneuter Zusammenstellung der Batterie wird die Zelle vor dem Hineingießen der Kupferlösung mit Zinklösung durchtränkt.

Nach längerem Gebrauche der Batterie schlägt sich auf der Tonzelle Kupfer nieder, wodurch natürlich die Wirkung stark beeinträchtigt wird. Von den vielfachen Verbesserungen, die deshalb vorgeschlagen worden sind, finden wir eine der besten in dem **Element von Meidinger** (1859) [3]), deren Originalform die beistehende Fig. 12 wiedergibt. Bei demselben steht Zink in Magnesiumsulfatlösung, Kupfer oder Blei in

---

[1]) Siehe Abänderung des Daniell-Elementes nach Siemens & Halske, Pogg. Ann. Phys. Chem. **108**, p. 608.

[2]) Siehe Chaudier, Compt. rend. **184**, p. 277 (1902) und gegen dessen Arbeit E. Cohen und J. W. Commelin, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 431 (1903).

[3]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **108**, p. 602.

Kupfervitriollösung, ohne poröse Scheidewand. Die gebräuchlichste Einrichtung derselben ist aus der Fig. 13[1]) zu ersehen. Auf dem Absatze des großen Glasgefäßes A A sitzt die Zinkrolle Z, auf dem Boden steht ein zweites, Kupfervitriollösung enthaltendes, kleines Glasgefäß, an dessen Wand die Kupfer- oder Bleirolle K angelehnt ist, von welcher ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht k als positiver Pol hinausgeht. Den Deckel des Ganzen bildet das Glasgefäß G, das völlig mit Kupfervitriolstücken gefüllt ist und mit seinem unteren offenen Ende r in das kleine Glasgefäß mündet, wodurch die Kupfervitriollösung immer konzentriert bleibt. Der übrige Raum des großen Glasgefäßes ist mit Bittersalzlösung gefüllt.

Wenn die Kette ruhig steht, so diffundiert die schwerere Lösung so langsam in die leichtere nach oben, daß selbst nach Monaten das Zink keine Spur von Kupfer zeigt. Die Konstanz dieser Kette dauert jahrelang; ihre elektromotorische Kraft ist = 1,18 Volt.

Das **Callaud-Element** ist ein dem Meidinger-Element ähnliches: Auf dem Boden eines Batterieglases gewöhnlicher Größe ruht ein aus einem Blechstreifen gebogener Kupferzylinder, der mit einem isolierten Ableitungsdrahte versehen ist. Er taucht in eine konzentrierte Kupfersulfatlösung, auf deren Oberfläche eine verdünnte, spezifisch leichtere Zinksulfatlösung gegossen wird, in die wiederum ein hohler Zinkzylinder taucht, der mittels dreier Winkel am oberen Rande des Gefäßes hängt. Das Element zeigt eine Potentialdifferenz von 1,03 Volt, einen inneren Widerstand von 4,9 Ohm und liefert Ströme von 0,218 Amp. (gemessen bei $^1/_9$ Ohm äußerem Widerstande). Es wird am siebenten Tage konstant. Das Element wird von der französischen Telegraphenverwaltung benutzt. Auch die deutsche Reichstelegraphie macht von demselben Gebrauch, nur ersetzt sie nach dem Vorschlage von Krüger die Kupferelektrode durch eine Bleiplatte mit angenietetem Bleistabe.

Ein Uebelstand des Elementes besteht in der allmählichen Diffusion der Flüssigkeiten, welche zur Abscheidung von Kupfer auf dem Zink und so zur Stromschwächung führt. Um das zu vermeiden, trennte Varley[2]) 1854 in seiner Gravity Battery das Kupfervitriol, welches in eine gebogene Bleischeibe gelegt war, die sich bald mit Kupfer überzog und so als Kupferscheibe funktionierte, durch eine poröse Tonscheibe ab; Minotto[3]) ersetzte 1864 diese durch Sand, und Thomson 1858 durch Sägespäne[3]). 1864 bis 1866 legte Varley[3]) auf das Kupfervitriol eine 1 Zoll hohe Schicht von mit Kalilauge gekochten, mit Wasser gewaschenen und mit Zinkvitriol getränkten Sägespänen, darauf 1 Zoll Zinkoxyd, darauf wieder Sägespäne und nun die Zinkplatte[3]).

Siemens & Halske[4]) trennten Kupfer und Zink durch Pflanzenfasern, welche mit Schwefelsäure behandelt waren.

Alle diese Vorrichtungen beseitigen aber den erwähnten Uebelstand nicht, auch in den porösen Zwischenkörpern kommt es zur Abscheidung von Kupfer, das die Poren verstopft, den Widerstand erhöht, die Massen verschlammt.

In befriedigender Weise soll man zum Ziele gelangen, wenn man eine der Lösungen durch genügenden Zusatz in Gelatine einhüllt: Die Bleiplatte des Varley-Elementes wird mit Kupfervitriolkristallen bedeckt, und der Ableitungsdraht durch ein ca. 4 cm weites Glasrohr geführt, welches ebenfalls mit Kupfersulfatkristallen angefüllt ist und ein Nachfüllen des verbrauchten Vitriols gestattet. Um die Röhre herum wird eine gelatinierte Lösung von Zinksulfat gegossen und

---

[1]) Reis, Lehrb. d. Physik, entnommen.
[2]) Engl. Pat. Nr. 2555 vom Jahre 1854.
[3]) J. Tel. Soc. (1882) **10**, p. 452.
[4]) Zeitschr. d. deutsch-österr. Telegraphenvereins 1859.

auf diese nach dem Erstarren die gleiche, aber nicht gelatinierte Lösung als Elektrolyt für die Zinkelektrode.

Das Element, welches nach dem sechsten Tage konstant wird, zeigt dann eine



Fig. 14. Chromsäureelement; Tauchbatterie.

Spannung von 1,02 Volt, einen inneren Widerstand von 5,4 Ohm und gibt — unter obigen Bedingungen — Ströme von 0,16 bis 0,2 Amp.

Man kann auch umgekehrt auf die Kupfervitriolkristalle eine gelatinierte Kupfersulfatlösung und darauf die nicht gelatinierte Zinkvitriollösung giessen, wo-



Fig. 15. Chromsäure-Flaschenelement.

bei man auf die Gelatine Zinkschnitzel streut, um aus derselben während der Ruhe des Elementes diffundiertes Kupfersulfat sofort zu zerlegen. Doch ist diese Anordnung weniger günstig als die vorige.

Diese Gelatineelemente werden namentlich auch durch Erschütterungen nicht beeinflusst [1]).

Das **Chromsäureelement** wurde 1842 auf Poggendorffs Vorschlag konstruiert, um die Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung der Salpetersäure mit sich brachte, zu beseitigen. Das Element besteht aus amalgamiertem Zink, Kohle und Chromsäure, doch wird letztere stets in der Zelle selbst aus Kalium- oder Natriumbichromat und Schwefelsäure erzeugt; eine Trennung der Elektroden durch eine poröse Zelle findet nicht statt. Die elektromotorische Kraft beträgt im Anfange 2 Volt, sinkt aber nach einer Stunde Kurzschluß auf 1 Volt.

Die Chromsäureelemente werden in der Regel als Tauchbatterien (Fig. 14) [2]) oder als Flaschenelemente (Fig. 15) [2]) angewendet; bei beiden Arten werden die Elektroden nur während des Gebrauchs der Elemente in die Flüssigkeit hinabgelassen und nach demselben sogleich wieder herausgezogen, um die sonst sehr große Selbstentladung des Elements hintanzuhalten.

Fig. 16. Chromsäurezelle nach Pollak. Horizontalquerschnitt.

Zur Herstellung der Chromsäurelösung löst man 77,5 Gewichtsteile Kaliumbichromat in 750 Teilen Wasser und fügt nach dem Erkalten 78,5 Raumteile konzentrierte Schwefelsäure hinzu; oder man löst 200 Gewichtsteile Natriumbichromat in 1000 Teilen Wasser und fügt 150 Raumteile Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,80 dazu.

Die Anwendung des Natriumbichromats [3]) empfiehlt sich wegen des billigeren Preises, der leichteren Löslichkeit, sowie der leichteren Reinigung der Zellengefäße nach Erschöpfung der Flüssigkeit. Die Reaktionen, welche sich in dieser abspielen, sind

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O,$$
$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 + 6H = 6H_2O + Cr_2(SO_4)_3,$$
$$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O = K_2SO_4,\ Cr_2(SO_4)_3,\ 24aq,$$

[1]) Werner-Bolton, Zeitschr. Elektrochemie 2, p. 5 (1895).
[2]) Aus Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik III.
[3]) Moniteur industriel 1885, p. 5.

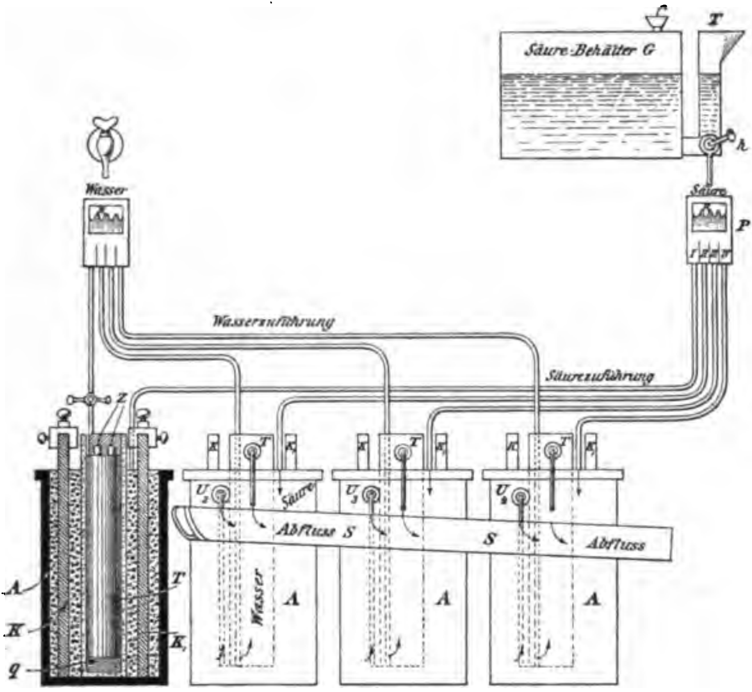


Fig. 17. Chromsäurebatterie nach Pollak.

d. i. Kaliumchromalaun, welcher, da schwerlöslich, am Boden und den Wandungen der Gefäße auskristallisiert, während die entsprechende Natriumverbindung in Lösung bleibt.

Endlich sei noch die **Chromsäurebatterie von Pollak** erwähnt, von welcher Fig. 16 einen Horizontalquerschnitt durch eine Zelle zeigt. A ist ein Steingutgefäß, in welchem die zwei Kohlenplatten K, wie aus der Abbildung ersichtlich, angeordnet sind; in der porösen Tonzelle .T steht ein wellenförmig gebogenes Kupferblech C, an welches sich Zinkstäbe Z anlegen. Am paraffinierten Boden der Tonzelle befindet sich eine Schicht Quecksilber, um das samt den Zinkstäben eintauchende Kupferblech stets gut amalgamiert zu erhalten. Der Raum um die Kohlenplatten ist mit Kohlenstückchen erfüllt.

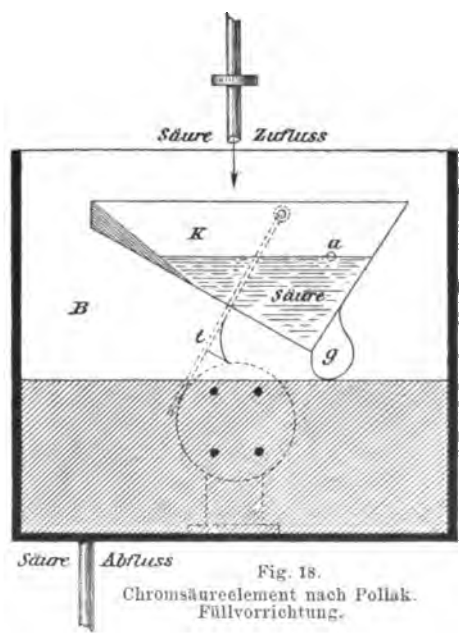


Fig. 18. Chromsäureelement nach Pollak. Füllvorrichtung.

Als Flüssigkeiten dienen Chromsäurelösung und, in der

Tonzelle, verdünnte Schwefelsäure, die beide kontinuierlich erneuert werden, was mit Hilfe der aus Fig. 17 hervorgehenden Einrichtung sich leicht erreichen läßt.

Um die einzelnen Elemente einer Batterie gleichmäßig mit Flüssigkeit zu versehen, dient eine Trommel, wie sie bei den Gaszählern angewendet wird. Der Trichter K (Fig. 18 und 18a), der mit vier Ausbuchtungen versehen ist und um die Welle a kippt, sobald ein bestimmtes Maß Flüssigkeit in demselben sich angehäuft hat, nimmt die tropfenweise aus einem Sammelbehälter fließende Chromsäurelösung auf und verteilt beim Umkippen seinen Inhalt gleichmäßig in vier Kammern, von welchen die Flüssigkeit in die einzelnen Elemente gelangt.

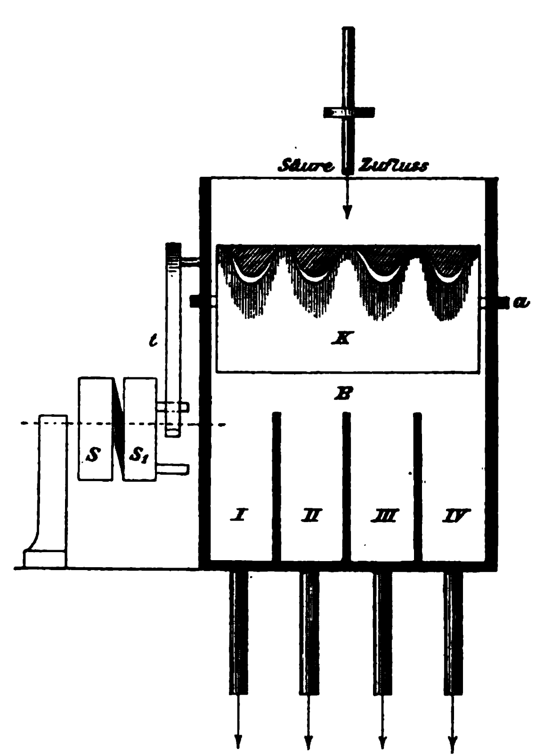


Fig. 18a. Chromsäureelement nach Pollak. Füllvorrichtung.

In gleicher Weise geschieht die Zuführung der Schwefelsäure zu den Tonzellen.

Auer von Welsbach ersetzt die Chromsäure in dem Elemente durch Cerisalzlösung und erhält in dieser Kombination eine elektromotorische Kraft von 2 Volt. Das Cerisalz geht in Cerosalz über, welches elektrisch in Cerisalz zurückverwandelt werden kann, so daß das Element einen Akkumulator darstellt (S. 113).

Gebräuchliche Elemente anderer Konstruktion.

Die **Smee-Kette** [1]) enthält positive Platten aus Zink und zwischen denselben, auf geeignete Weise isoliert, die negativen Elektroden aus dünnem Platin oder Silberblech, überzogen mit Platinmohr. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure.

Die rauhe, pulverige Oberfläche des Platinschwarzes scheint der Adhäsion des Wasserstoffs und dadurch der Polarisation der Kette entgegenzuwirken.

Die elektromotorische Kraft der Smee-Zelle ist zu Anfang größer als die des Daniell-Elementes, nimmt aber sehr rasch ab, um dann 1 bis 2 Stunden konstant zu bleiben.

---

[1]) Smee, Phil. Mag. **16**, p. 315.

Das **Chlorsilberelement** ist 1860 von Marié Davy zuerst, später ziemlich gleichzeitig von Pincus[1]), Warren de la Rue und Müller[2]) konstruiert worden. Ein amalgamierter Zinkstab und ein mit gefälltem Chlorsilber gefülltes Silberbecherchen befinden sich in einer mit Kochsalzlösung gefüllten Probierröhre, die mittels eines Korkes, der die Zuleitungsdrähte hindurchläßt, geschlossen ist.

Warren de la Rue konstruierte Batterien bis zu 15000 Elementen; bei denselben war der Zinkstab 15 cm lang, 5,6 mm dick und nicht amalgamiert. Das Chlorsilber war in Form eines 5,4 cm langen, 7,6 mm dicken Stäbchens an einen Silberdraht angeschmolzen und von einem Zylinder aus drei Lagen Pergamentpapier umgeben, um direkte Berührung mit dem Zink zu verhindern; die Flüssigkeit bestand aus 23 Teilen Salmiak auf 1000 Teilen Wasser; die Glasgefäße hatten 14 cm Höhe, 3 cm Durchmesser und wurden durch einen Paraffinpfropfen geschlossen, der den Zinkstab hindurchließ und den Silberdraht einklemmte. Beim Schluß der Kette wird das Zink zu Chlorzink und das Chlorsilber zu Silber.

Die elektromotorische Kraft der Zelle ist ca. 1,1 Volt; die Polarisation ist gering, die Erholung rasch und beinahe vollkommen.

Beim Nichtgebrauche überzieht sich das Zink leicht mit einer dünnen, gut anhaftenden Schicht von Zinkoxychlorid, das einen hohen Widerstand zeigt.



Fig. 19. Leclanché-Element.

Die **Leclanché-Zelle**[3]) besteht aus einem Glasgefäße (Fig. 19)[4]), das am oberen Rande eine kleine Ausbuchtung hat, um einem etwa 12 mm dicken Zinkstabe die Führung zu geben; in einer Tonzelle steht ein Kohleprisma, umgeben von gekörntem Braunstein und Kokspulver oder Retortengraphit; die Tonzelle ist durch einen mit Teerpech gedichteten Deckel mit zwei Luftlöchern geschlossen; das vorstehende Ende der Kohlenplatte ist gewöhnlich mit einer Bleikappe, die durch Umgießen der Kohle mit heißem Blei angebracht wird, versehen; auf das Blei ist die eine Klemme angelötet.

Als Elektrolyt dient konzentrierte Salmiaklösung sowohl für Kohle wie Zink.

Die elektromotorische Kraft liegt zwischen 1,4 bis 1,7 Volt und ist nach längerem Gebrauche des Elementes = 1,28 Volt, der innere Widerstand ist zwischen 0,4 bis 2,0 Ohm.

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. (1868) **135**, p. 167.
[2]) Compt. rend. **67**, p. 794.
[3]) Les Mondes **14**, p. 532; cf. Sinsteden, Pogg. Ann. Phys. Chem. **137**, p. 296.
[4]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Fig. 20 [1]) zeigt die Form der Leclanché-Batterie von Beetz [1]), die ähnlich wie die oben erwähnte Chlorsilberbatterie zusammengesetzt ist. Jedes Element besteht aus einem Reagenzglasrohre, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist. Das Glas wird zu einem Drittel der Höhe mit einem Gemisch von grobgestoßener Gaskohle und Braunstein, dann bis zu zwei Drittel der Höhe mit konzentrierter Salmiaklösung angefüllt. Durch den Kautschukpfropfen reicht ein Zinkstab in die Flüssigkeit, an welchen oben ein Messingdraht angegossen ist, welcher mit dem Platindrahte des nächsten Elementes verbunden ist.

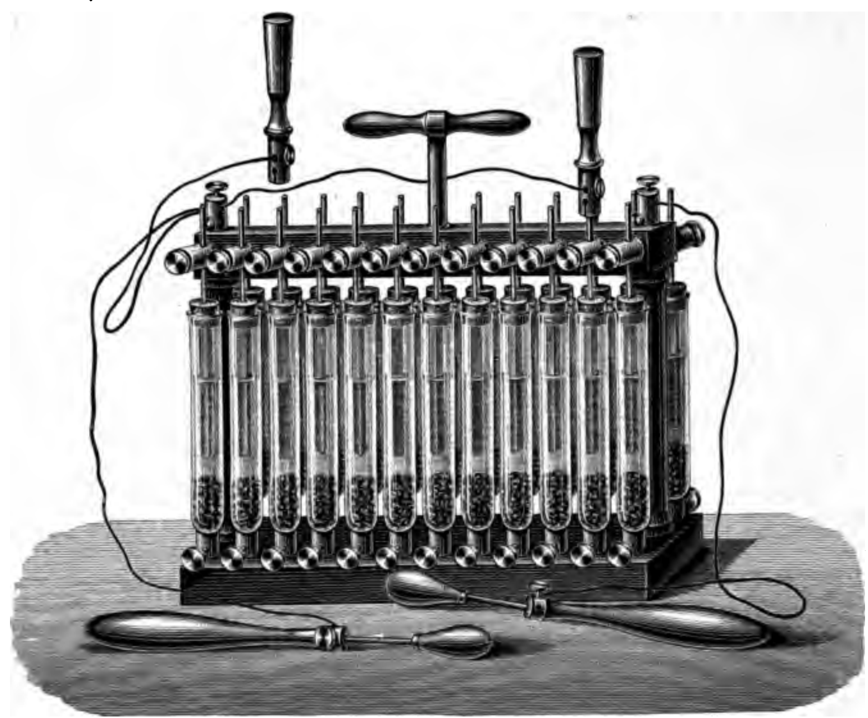


Fig. 20. Leclanché-Batterie nach Beetz.

Ein **Bleisuperoxydelement** wurde von de la Rive [2]) hergestellt; dasselbe bestand aus Zink und Platin, von welchem ersteres in verdünnter Schwefelsäure oder Salzwasser stand, letzteres in porösem Tonzylinder, der mit Bleisuperoxyd vollgestampft war.

Die Kombination ist neuerdings abgeändert worden, indem das Platin durch Kohle ersetzt und der Chlornatriumlösung etwas Natriumbichromat zugefügt wurde, welches im Superoxyd enthaltenes Chlorblei in unlösliches Chromat überführen soll.

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes beträgt etwa 1,8 Volt, doch ist der innere Widerstand sehr hoch. —

In anderen Elementenkombinationen finden sich als Depolarisatoren:

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **150**, p. 535. — Müller-Pouillet, Physik 1888—90, III.
[2]) Arch. de l'Electricité **8**, p. 159; Pogg. Ann. Phys. Chem. **60**, p. 400.

Kaliumpermanganat[1]; Merkurisulfat (das Element Kohle — amalgamiertes Zink — Merkurisulfat in verdünnter Schwefelsäure hat eine elektromotorische Kraft von ca. 1,45 Volt); Sublimat; Kalium- bezw. Natriumchlorat; Chlorkalk u. a. m.

Die **Walker-Wilkins-Batterie**[2], eine „Batterie ohne Polarisation", besteht aus einem Zinkzylinder in einer Lösung von Aetzkali, welcher in einer größeren Tonzelle steht, die ihrerseits sich in einem durchlöcherten Außengefäße befindet. Der Raum zwischen diesen beiden wird durch einen durchlöcherten Nickelzylinder eingenommen, welcher die negative Elektrode bildet, und mit seiner inneren Seite in gepulverte Kohle, mit der äußeren in Kohlestückchen gepackt ist. Nachdem die Aetzkalilösung durch den porösen Ton gedrungen ist, durchsickert sie die Kohle und tropft in das irdene Standgefäß ab; der innere leitende Zusammenhang wird durch die angefeuchtete Kohle hergestellt.

Die Depolarisation bewirkt der atmosphärische Sauerstoff[3][5].

Die elektromotorische Kraft beträgt ca. 1,4 Volt; der innere Widerstand ist gering. —

Die Primärelemente treten gegen die Akkumulatoren immer mehr an Bedeutung zurück, so daß auch die zahlreichen Formen, die in den letzten Jahren erfunden worden sind, übergangen werden können.

Normalelemente[4].

Ein Normalelement ist ein im Gleichgewicht befindliches, umkehrbares (reversibles), chemisches System mit konstanten Phasen, und zwar speziell eine Hydrokette mit Metallelektroden. Ein solches muß zeitlich unter denselben äußeren Verhältnissen (Temperatur) eine konstante elektromotorische Kraft besitzen, die auch bei Stromentnahme und Stromzufuhr — wenn dieselbe eine gewisse Grenze nicht überschreitet — unveränderlich ist. Die Normalelemente finden zum vergleichenden Messen von elektromotorischen Kräften, sowie bei der Anfertigung und Eichung von Präzisionsinstrumenten, Elektrizitätszählern u. s. w. wichtige Anwendung.

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Systemen haben zur Zeit wesentlich nur die Elemente von Clark und von Weston praktische Bedeutung.

Clarks Element[5] besteht aus reinem (amalgamiertem)[6] Zink, umgeben von Zinksulfatlösung, und reinem Quecksilber, das mit Quecksilberoxydulsulfat in Berührung ist. Das System wird durch das Schema

$$- \mid Zn - ZnSO^4 - Hg^2SO^4 - Hg \mid +$$

gekennzeichnet.

Die Konstruktion der Zelle war ursprünglich folgende: Auf dem Boden eines geeigneten Gefäßes befand sich reines Quecksilber

---

[1] Pogg. Ann. Phys. Chem. **144**, p. 627.

[2] The Electrician 1895, p. 389, 872; Elektrochem. Zeitschr. **1**, p. 247.

[3] Cf. Electrician 1878, 1.

[4] Dr. W. Jäger, kais. Professor etc. Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Meßtechnik. Halle a. S. 1902.

[5] Phil. Trans. f. 1873.

[6] Durch das Amalgamieren wird das elektromotorische Verhalten des Zinks nicht beeinflußt.

und auf diesem eine dickflüssige Paste, welche durch Kochen von Merkurosulfat mit einer gesättigten Zinkvitriollösung hergestellt war; in die Paste tauchte ein Zinkstab bezw. es war ihre ganze Oberfläche mit einem Zinkdeckel bedeckt; in das Quecksilber war ein Platindraht entweder von unten durch den Gefäßboden oder, durch ein Glasrohr geschützt, von oben eingeführt. Das Element war durch einen Paraffinverschluß nicht vollkommen abgedichtet.

Das Element hatte in dieser Form nicht die zu verlangende, von den verschiedenen Einflüssen unabhängige Konstanz, die elektromotorische Kraft fiel beispielsweise zu hoch aus, wenn die Paste sauer oder die Zinkvitriollösung nicht gesättigt war; zu niedrig, wenn das Quecksilber nicht rein, oder die Zinklösung übersättigt oder das nicht hermetisch verschlossene Element eingetrocknet war [1]).

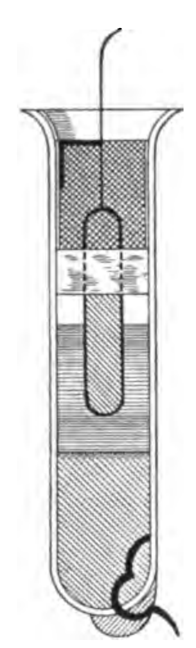
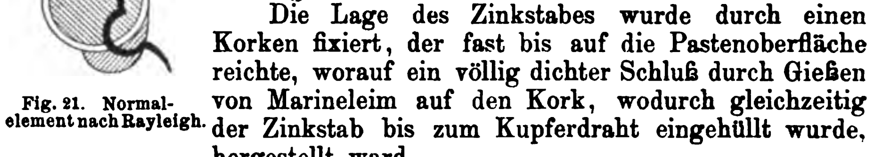
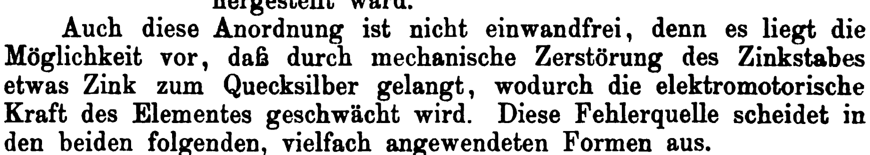


Fig. 21. Normalelement nach Rayleigh.

Daher modifizierte Lord Rayleigh [2]) das Element in folgender Weise: In ein kurzes, nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr wurde am Boden ein Platindraht eingeschmolzen und mit reinem, destilliertem Quecksilber übergossen, so daß der Draht ganz davon bedeckt war (Fig. 21); auf das Quecksilber wurde dann eine Paste geschichtet, welche durch Zusammenreiben von 150 g Merkurosulfat, 5 g Zinkkarbonat (zur Neutralisation etwa vorhandener Säure) und der zur Herstellung eines dicken Breies nötigen Menge warm gesättigter Zinkvitriollösung hergestellt war; auf die Paste kamen einige Zinkvitriolkristalle und etwa zwei Drittel in die Paste ein (amalgamierter) Zinkstab, an den ein ableitender Kupferdraht gelötet war.



Die Lage des Zinkstabes wurde durch einen Korken fixiert, der fast bis auf die Pastenoberfläche reichte, worauf ein völlig dichter Schluß durch Gießen von Marineleim auf den Kork, wodurch gleichzeitig der Zinkstab bis zum Kupferdraht eingehüllt wurde, hergestellt ward.



Auch diese Anordnung ist nicht einwandfrei, denn es liegt die Möglichkeit vor, daß durch mechanische Zerstörung des Zinkstabes etwas Zink zum Quecksilber gelangt, wodurch die elektromotorische Kraft des Elementes geschwächt wird. Diese Fehlerquelle scheidet in den beiden folgenden, vielfach angewendeten Formen aus.

Fig. 22 [3]) zeigt die von Lord Rayleigh angegebene H-Form, bei welcher die Anordnung so getroffen ist, daß die beiden Metalle räumlich ganz voneinander getrennt sind.

Fig. 23 [3]) gibt die Feussnersche Form des Clark-Elementes wieder. Bei demselben befindet sich die positive (amalgamierte Platinblech-) Elektrode, von der depolarisierenden Merkurosulfatpaste umgeben, in einer Tonzelle; der amalgamierte Zinkstab steckt in einer

---

[1]) S. a. Walker, Wilkins und Lones, D.R.P. Nr. 78841.
[2]) Rayleigh, Phil. Trans. 1884 u. 1885.
[3]) Jäger, l. c.

Glasröhre bis auf das umgebogene Ende, welches in eine Schicht von Zinksulfatkristallen reicht, über denen sich eine gesättigte Zinkvitriollösung befindet. Auf diese Weise steht das Zink immer in gesättigter

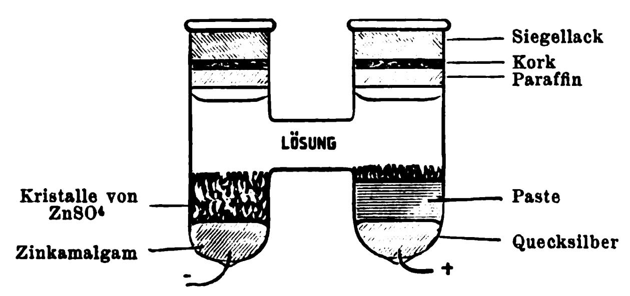


Fig. 22. Normalelement von Clark. (H-Form nach Lord Rayleigh.)

Zinksalzlösung. Bei Gebrauch dieses Elementes ist darauf zu achten, daß beide Elektroden die gleiche Temperatur haben.

Die chemische Energie des Clark-Elementes wird durch folgende Reaktion geliefert

$$Zn + Hg^2SO^4 \rightleftarrows ZnSO^4 + 2Hg.$$

Die Formel erläutert, von links nach rechts gelesen, den Entladungs-, von rechts nach links, den Ladungsvorgang im Element.

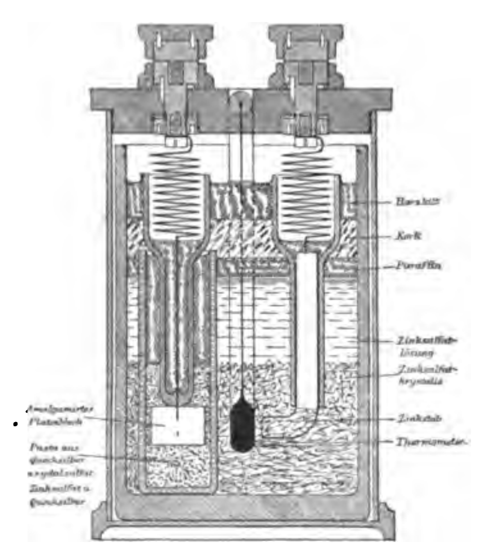


Fig. 23. Normal-Element von Clark. (Feussnersche Form.)

Die elektromotorische Kraft des Clark-Elementes mit gesättigter Zinkvitriollösung ist nach Messungen der phys. techn. Reichsanstalt mittels des Silbervoltameters unter der gesetzlich festgelegten Annahme, daß 1 Amp. in 1 Sekunde 0,001118 g Silber aus einer Silbernitratlösung ausscheidet, durch folgende Formel darzustellen

$$E_t = 1,4328 - 0,00119(t - 15^0) - 0,000007(t - 15^0)^2 \text{ (internat.) Volt.}$$

Hierin bedeutet E_t die Spannung des Elementes bei t^0, 1,4328 diejenige bei 15° C. in Volt; die Formel gilt etwa von 0 bis 30° C.

Nach längerem Erwärmen auf 40° und darüber zeigt das Clark-Element eine andere Spannung, die auch beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur erhalten bleiben kann. Der Grund liegt darin, daß sich das $ZnSO^4 + 7$ aq. bei 39° in das Hydrat $ZnSO^4 + 6$ aq. umwandelt; letzteres ist erheblich löslicher als ersteres und ruft daher eine niedrigere Spannung hervor, als sie das normale Element zeigt. Obwohl unterhalb 39° nur das Heptahydrat beständig ist, so kann doch die Lösung des Hexahydrats bei solcher Temperatur erhalten bleiben (metastabiler Zustand); durch Einwerfen eines Kristalles des Heptahydrats erfolgt dann aber leicht die Rückverwandlung in die normale Lösung unter Kristallisation des überschüssig gelösten Salzes[1]).

Folgende Tabelle gibt die elektromotorische Kraft des Clark-Elementes in internat. Volt zwischen 10° und 30°[2]).

Temp.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10°	1,4386	385	383	382	381	380	379	378	377	376
11	1,4374	373	372	371	370	367	368	366	365	364
12	1,4363	362	361	360	358	357	356	355	354	353
13	1,4351	350	349	348	347	346	344	343	342	341
14	1,4340	339	337	336	335	334	333	332	330	329
15	1,4328	327	326	324	323	322	321	320	318	317
16	1,4316	315	314	312	311	310	309	308	306	305
17	1,4304	303	301	300	299	298	297	295	294	293
18	1,4292	290	289	288	287	285	284	283	282	281
19	1,4279	278	277	276	274	273	272	271	269	268
20	1,4267	266	264	263	262	260	259	258	257	255
21	1,4254	253	252	250	249	248	246	245	244	243
22	1,4241	240	239	237	236	235	234	232	231	230
23	1,4228	227	226	224	223	222	220	219	218	216
24	1,4215	214	213	211	210	209	207	206	205	203
25	1,4202	201	199	198	197	195	194	193	191	190
26	1,4189	187	186	185	183	182	180	179	177	176
27	1,4175	174	172	171	170	168	167	166	164	163
28	1,4161	160	159	157	156	155	153	152	150	149
29	1,4148	146	145	143	142	141	139	138	136	135
30	1,4134	132	131	130	128	127	125	124	122	121

Das Clarksche Normalelement hat einen bedeutenden Temperaturkoeffizienten — fast $^1/_{1000}$ pro Grad —, der ungefähr zur Hälfte durch die starke Löslichkeitsänderung des Zinksulfats mit der Temperatur bedingt ist; doch gibt es, mit der nötigen Sorgfalt angewendet, durchaus gute Resultate.

Um zufällige Kurzschlüsse zu verhindern, ist es empfehlenswert, das Normalelement mit einem in Serie zum Stromkreise geschalteten

[1]) H. L. Callendar und H. T. Barnes, Ueber die Aenderung der elektromotorischen Kraft verschiedener Formen des Clark-Elementes mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung. Proc. Roy. Soc. London **62**, p. 117. S. a. Phys. Review **12**, p. 129 (1901), wo eine Zusammenstellung der verschiedenen Messungen der elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes gegeben ist.

[2]) Jäger, l. c.

hohen Widerstand zu versehen, wie er z. B. in den Graphitwiderständen (s. „Widerstände") zur Verfügung steht.

Ueber vergleichende Messungen der elektromotorischen Kraft bei geöffnetem und geschlossenem Stromkreise s. unten Note[1]).

Das **Normalelement von Weston**[2]) ist nach dem Typus des Clark-Elementes gebaut, nur ist in demselben das Zink sowohl als Elektrode

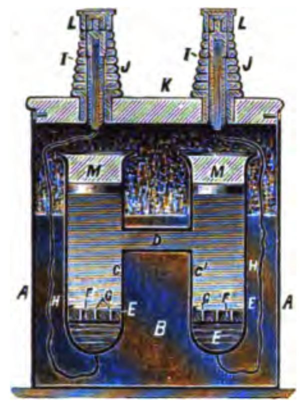






Fig. 24. Normalelement von Weston. Fig. 25.

wie auch im Elektrolyten durch Kadmium ersetzt, so daß sich für das Element folgendes Schema ergibt:

$$- \mid Cd - CdSO^4 - Hg^2SO^4 - Hg \mid +.$$

Der Vorzug, den das Weston-Element vor dem Clarks als Normalelement besitzt, liegt in der Anwendung des Kadmiums und der dadurch bedingten Unveränderlichkeit der elektromotorischen Kraft durch Temperaturschwankungen.

Die beistehenden Fig. 24, 25, 26[3]) zeigen die Einrichtung des Elementes: A ist ein äußeres Gehäuse, am besten aus Messingblech, von elliptischer Form; in dieses Gehäuse ist ein Holzblock B eingeschoben, welcher entsprechend ausgehöhlt ist, um das Glasgefäß CC¹ des Elementes aufzunehmen. Dieses Glasgefäß besteht aus zwei zylindrischen Stutzen, die durch ein Querrohr D miteinander verbunden sind; die unteren Enden dieser Stutzen sind abgerundet und ihre Mündungen sind erweitert; in den einen Stutzen

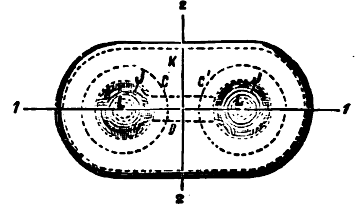


Fig. 26. Westons Normalelement.

bringt man Kadmiumamalgam mit ca. 12,5% Cd., in den anderen ein Gemenge von reinem Quecksilber und Merkurosulfat. Oberhalb der Elektrode wird in jedes Gefäß ein Stück Musselin E mit aufgebogenen Rändern gebracht und in dieses der Kork F mit Löchern G gedrückt.

Kork und Musselin haben die Aufgabe, die Elektrodenmasse an

---

[1]) Skinner, The Electrician 1884, p. 645, 854.

[2]) D.R.P. Nr. 75194 vom 5. Jan. 1892.

[3]) Aus Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 137.

ihrer Stelle zu halten und zu verhindern, daß sie sich bei Bewegung des Elementes mit der Lösung vermengen, während die Korklöcher die freie Berührung zwischen Elektrolyt und Elektroden gestatten.

Man bringt dann in jeden Stutzen CC[1] eine bei 4° C. gesättigte Kadmiumsulfatlösung, worauf man in die Stutzenmündungen die Stöpsel M einkittet. Die Verbindungsdrähte H gehen durch den Boden von CC[1] und stehen mit den Elektroden in leitender Verbindung; sie sind mit Kupferdrähten I verbunden, welche in geeigneten Klemmen J enthalten

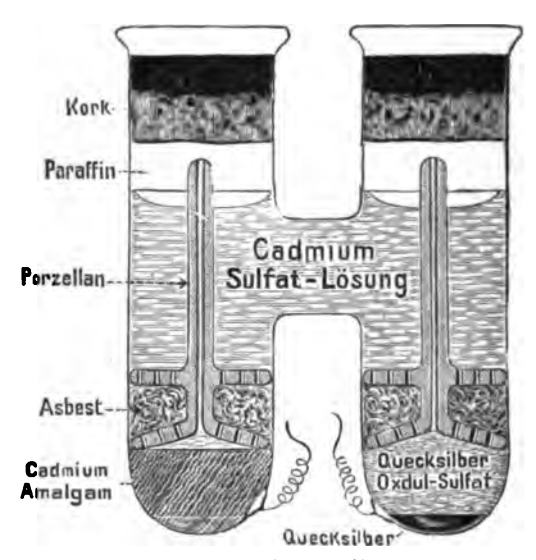


Fig. 27. Normalelement von Weston. (Transportable Form.)

sind, die ihrerseits vom Kautschukdeckel K des Gehäuses A getragen werden und mit Deckkappen L versehen sind.

Wenn das Glasgefäß sich an seiner Stelle befindet, wird der Raum im Gehäuse A oberhalb des Blockes B mit einer Mischung ausgefüllt, die am besten aus Bienenwachs, Harz und Leinöl besteht; dann wird der Deckel K aufgesetzt, und das Element bleibt geschlossen.

Für transportable Elemente werden das Amalgam in dem einen, die Paste mit dem Quecksilber in dem andern Schenkel des Gefäßes durch je ein Porzellanstück mit durchlöcherten Scheiben festgehalten, die durch dazwischen gepreßten Asbest die Abdichtung bewirken. Die Porzellanstücke laufen nach oben in Stäbe aus, die durch das Paraffin festgehalten werden; über dem Paraffin befindet sich eine Korkscheibe und darüber die Harzmasse, welche jede Verdunstung der Flüssigkeit unmöglich macht (Fig. 27)[1]).

Die Spannung dieses Weston-Kadmiumelementes ist bei allen in Betracht kommenden Temperaturen gleich 1,0190 internat. Volt[2]).

[1]) W. Jäger: Normalelemente etc. l. c.

[2]) Etwaige Abweichungen von den Sollwerten sind nach Cohen auf Umwandlungen des Kadmiumamalgams zurückzuführen. Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 643 (1902).

Dasselbe wird von der European Weston Electrical Instrument Co. in Berlin gebaut.

Eine andere Abänderung des Clark-Elementes ist von Gouy[1]) dahin vorgenommen worden, daß als Depolarisator Quecksilberoxyd statt des Merkurosulfats und eine 10%ige Zinksulfatlösung (1,06 spez. Gew.) statt einer gesättigten angewendet wird. Das Schema lautet also Zn — $ZnSO^4$ — HgO — Hg. Da in demselben bei Stromzufuhr die neue Phase Hg^2SO^4 gebildet wird, so ist das Element nur halb reversibel.

Die elektromotorische Kraft einer solchen Zelle beträgt 1,39 Volt bei 12° C. und die Aenderung derselben mit der Temperatur 0,0002 Volt pro Grad Celsius.

Das Kalomelelement[2]) ist ganz dem Clark-Elemente ähnlich aufgebaut. Der Boden eines Reagenzrohres wird mit Quecksilber bedeckt, und durch einen Platindraht die Ableitung nach aussen bewerkstelligt; auf das Quecksilber kommt eine Paste aus Kalomel und einer Lösung von Chlorzink (spez. Gew. 1,391 bei 15° nach Schoop, 1,409 bei 15° nach Ostwald) und darauf noch etwas Chlorzinklösung. Ein dünnes Korkplättchen hält Quecksilber und Kalomelpaste fest, besonders wenn unter dem Korke noch ein Stück Asbestpappe angebracht ist. Der in die Paste reichende Zinkstab wird durch einen Korkzapfen festgelegt und das ganze Element luftdicht mit Siegellack verschlossen. Das Schema dieses Systems ist also

$$Zn - ZnCl^2 - Hg^2Cl^2 - Hg.$$

Die elektromotorische Kraft beträgt bei 15° C. 1 Volt; der Widerstand etwa 1500 Ohm; der Temperaturkoeffizient nicht ganz $1/100$ % pro Grad Celsius.

Versuche zur direkten Umwandlung der chemischen Energie der Kohlen in elektrische Energie.

Daß beim Verbrennen der Kohle elektrische Energie auftritt, zeigte Becquerel[3]) durch folgenden interessanten Versuch: Wenn man zwei Achatschalen mit destilliertem Wasser füllt, dieses durch einen Streifen Filtrierpapier verbindet und in jedes ein Stück chemisch reiner Kohle taucht, so zeigt sich an einem mit den Kohlen verbundenen Galvanometer keine Wirkung. Wird die Kohle aber bei Luftabschluß zur Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten ins Wasser gebracht, so zeigt sie sich, je nach der Stärke des Erhitzens, mehr oder weniger negativ elektrisch. Dies erklärt sich daraus, daß die Kohle, wenn sie Luft absorbiert hat, langsam zu Kohlendioxyd verbrennt, durch welchen chemischen Prozeß die Kohle negativ, das Wasser positiv elektrisch wird.

Die Ausnutzung der Kohle als billige Quelle für elektrische Energie ist theoretisch sehr aussichtsvoll, denn nach Untersuchungen von W. Nernst läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nahezu die gesamte Energie der Kohlenverbrennung als Arbeit gewinnen; die elektromotorische Kraft des Kohleelements ergibt sich nach Nernst zu 1 Volt bei Zimmertemperatur; sie wird bei Temperatursteigerung etwas kleiner.

Ueberaus zahlreich sind, namentlich aus den letzten Jahren, die Versuche, das lockende Ziel zu erreichen, doch war es bisher vergebliches Mühen! Es genügt daher, die Wege, welche man zur Lösung des Problems beschritten hat, kurz zu charakterisieren[4]).

Jablokoff konstruierte ein solches „Kohlenelement", indem er Salpeter in einem gußeisernen Tiegel schmolz und in die Schmelze

[1]) Journ. de Phys. 7, p. 532 (1888).
[2]) Helmholtz, Sitzungsber. d. Akad. Wiss. Berlin 1882, p. 26. — Ostwald, Z. phys. Chem. 1, p. 403.
[3]) Becquerel, Compt. rend. 70, p. 961 u. 1318.
[4]) Siehe a. Mugdan, Chem. Zeitschr. 2, p. 362.

ein Stück Koks oder Retortengraphit brachte; er erhielt Ströme von 1 bis 2 Volt Spannung.

Faraday hatte ein ähnliches Element konstruiert, bei welchem nur statt des Salpeters geschmolzenes Bleioxyd angewendet wurde.

Bartoli und Papasogli[1]) stellten Gas- und Holzkohle in Lösungen von Aetzalkalien, Alkalikarbonaten und unterchlorigsauren Alkalien und erhielten, namentlich mit den letzteren, Aeußerungen elektrischer Energie.

Es soll auf diese Kombinationen nicht weiter eingegangen werden, denn sie leiden alle an dem prinzipiellen Fehler, daß der zu oxydierende Körper (die Kohle) in dem Sauerstoff abgebenden (Salpeter, Bleioxyd etc.) steht; die umgekehrte Anordnung verlangt aber gerade ein galvanisches Element; man stellt ja auch beim Bunsen-Elemente den Zinkzylinder, welcher oxydiert wird, nicht in die Salpetersäure, sondern bringt in diese das Kohleprisma, welches bei der Versuchstemperatur von der Säure gar nicht angegriffen wird[2]).

Die Faradaysche Kombination wäre z. B. theoretisch richtig gewesen: Kohle in Blei; Eisen in Bleioxyd; beide Elektroden getrennt durch ein geeignetes Diaphragma.

Verwiesen sei auf eine große Reihe solcher Versuche mit verschiedenen Salzen und Elektroden, die E. E. Brooks[3]) ausgeführt hat.

Aufsehen erregte das 1896 mit großer Reklame in die Welt gesetzte Kohleelement von Jaques, welches nach dem Erfinder 1 Volt und 150 Amp. geben sollte. Das Element setzt sich zusammen aus einem geschlossenen Ofen, der einen eisernen Zylinder von 15 cm Durchmesser und 60 cm Tiefe anheizt. Der Zylinder ist mit Aetzkali oder Aetznatron gefüllt, das durch den Ofen geschmolzen wird. In diese Schmelze taucht ein Kohleprisma von 7,5 cm Dicke und 50 cm Länge, das aus einzelnen Stäben zusammengesetzt ist und zur Vertreibung eingeschlossener Gase vorher erhitzt wird. Durch eine eiserne Röhre mit rosettenförmiger Düse wird Sauerstoff in Form von Luft durch das Alkali gepreßt. Das Jaques-Element ist vielfach nachgeprüft worden, es gab dabei stets kaum merkliche Ströme. Allerdings zeigte sich, daß das freilich ganz fehlerhaft zusammengesetzte Element an sich nicht unmöglich war, denn es bildete sich unter dem Einflusse der Luft eine höhere Oxydationsstufe des Eisens, welche ihre Ladung durch die Eisenelektrode zur Kohlenelektrode sandte. Ob diese aber die Ladung aufnahm, um als $\overset{++++}{C}$ unter daran anschließender Bildung von CO^2 in Lösung zu gehen, bleibt zweifelhaft[4]).

Alfred Coehn beobachtete, daß Kohle in Schwefelsäure sich wie ein Metall als galvanischer Niederschlag[5]) erhalten läßt und konstruierte daraufhin ein Element aus Kohle, Bleisuperoxyd (geladene Akkumulator-

---

[1]) Il nuovo Cimento III, 12, p. 141 (1883).

[2]) Ostwald, Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. Z. Elektrot. u. Elektrochem. **1**, p. 81.

[3]) El. Rev. 1894, **35**, p. 190, 223.

[4]) Bezüglich der umfangreichen Literatur über das Jaques-Element und andere mehr oder weniger vollständig mißglückte Konstruktionen des Kohleelementes sei auf das Jahrbuch f. Elektrochemie 1896 ff. verwiesen.

[5]) D.R.P. Nr. 98008.

platte) und Schwefelsäure[1]), welches, durch einen äußeren Widerstand von 100 Ohm geschlossen, eine elektromotorische Kraft von 1,03 Volt gab und so lange Strom lieferte, bis die Superoxydplatte völlig entladen war. Aus der Gewichtsabnahme der Kohleelektrode ergab sich tatsächlich das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs zu 3 $\left(=\frac{12}{4}\right)$, d. h. der Kohlenstoff ging danach als vierwertiges Ion in Lösung. Zweifelhaft aber bleibt, ob dabei wirklich Kohlendioxyd oder — wie von anderer Seite angenommen wird — komplizierte organische Verbindungen entstehen.

Alle die vielen Versuche, welche in Bezug auf das Kohleelement gemacht worden sind, haben bisher zu keinem praktischen Resultate geführt. Eine große Schwierigkeit liegt darin, daß die Kohle kein reiner Kohlenstoff, sondern mit mehr oder weniger großen Mengen Mineralbestandteilen verschiedenster Art vermischt ist, die auf die meisten als Elektrolyten verwendbaren Substanzen nicht ohne Einwirkung bleiben und so einen kontinuierlichen Betrieb unmöglich machen. Diese Schwierigkeit fällt fort, wenn man nicht die Kohle, sondern ein Produkt aus Kohle, z. B. das Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe, in Reaktion bringt. Diesen Gedanken hat W. Borchers experimentell verfolgt und hat dabei, wenn auch keine praktisch verwendbare Lösung des Problems, so doch interessante Resultate erzielt.

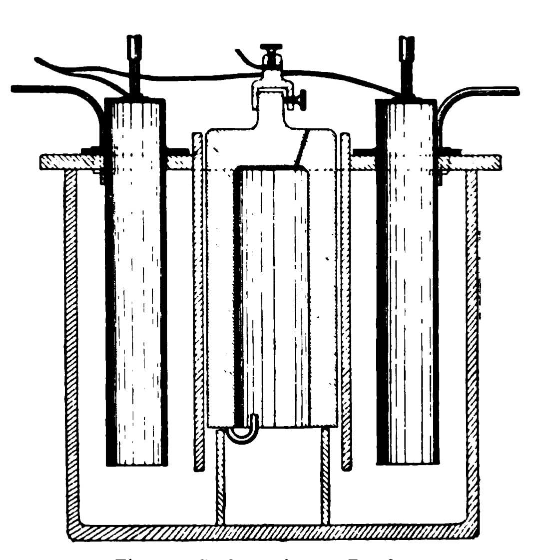


Fig. 28. Gasbatterie von Borchers.

Borchers[2]) versuchte, das Kohlenoxyd sowohl wie auch ein Gemisch von diesem und Wasserstoff, und endlich Leuchtgas in einer Kupferchlorürlösung durch atmosphärischen Sauerstoff unter Gewinnung von elektrischer Energie zu verbrennen.

Zu dem Zwecke wurde ein Glasgefäß (Fig. 28)[3]) durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz bis auf den Boden reichten, in drei Zellen geschieden. In die beiden äußeren Abteilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxyds eingehängt; in die mittlere Abteilung tauchte eine Kohleglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Das anfangs benutzte Kohlenoxyd wurde später durch Leuchtgas ersetzt. Saure Kupferchlorürlösungen gaben bessere Resultate als alkalische.

1) D.R.P. Nr. 79237.

2) Borchers, Elektr. 1894; Zeitschr. f. ang. Chem. 1895, p. 26; Chem. Industrie 1894, p. 502.

3) Aus Zeitschr. f. ang. Chem. 1895, p. 26.

Bei Anwendung von stark durch Kohlendioxyd verunreinigtem Kohlenoxyde, saurer Kupferchlorürlösung und Luft ergab sich:

Aeusserer Widerstand in Ohm	Spannung in Volt	Stromstärke in Amp.
0,1	0,05	0,5
1	0,20	0,20
5	0,275	0,060
10	0,300	0,040
20	0,400	0,020
50	0,400	0,008

Wurden die Zellen noch mit Kupferspänen und Blechschnitzeln gefüllt, so wurden unter Benutzung eines dem Steinkohlengeneratorgase ähnlichen Gasgemisches bei geringem äußerem Widerstande (Kurzschluß bei eingeschaltetem Meßwiderstande) Ströme bis zu 0,64 Amp. erhalten, während bei Vergrößerung des äußeren Widerstandes die Spannung 0,56 Volt beobachtet wurde.

Bei einer anderen Ausführungsform wurde die Kathodenlösung durch Weldon-Schlamm ersetzt, dessen Mangansuperoxyd sich ganz wie beim Leclanché-Element reduzieren sollte, um durch die Luft stets regeneriert zu werden.

Die Borchersschen Zellen stellen zweifellos einen theoretisch möglichen Weg zur Erzeugung von elektrischer Energie (mittelbar) aus Kohle dar; der Strom, welcher damit erhalten worden ist, war allerdings sehr schwach, und außerdem ist seine Herkunft keineswegs einwandsfrei sichergestellt[1]).

Ueber diesen Gegenstand siehe noch unten Note [2]), sowie unter Gasbatterien S. 63.

Thermoströme und Thermosäulen.

Im Jahre 1801 beobachtete Ritter bei dem Studium von Galvanis Froschschenkelversuchen, daß keinerlei Zuckungen auftraten, wenn der Frosch im geschlossenen Kreise zwischen zwei homogene Zinkstangen gebracht wurde; als er dann die eine der Stangen stark erhitzte, während die andere kalt blieb, traten beim Schließen der Kette deutliche Zuckungen ein; wurden beide Stangen gleichförmig erhitzt, zeigte sich wieder keinerlei Wirkung.

Dieselben Versuche mit Bleistangen zeitigten dieselben Resultate. In beiden Fällen „war die Kontraktion beständig auf der Seite des heißen Metalls, so daß das kalte Metall gleichsam dadurch die Stelle des Silbers zu vertreten bekam, und das wärmere jetzt mehr als Blei bezw. als Zink wirkte, wie vorher“ [3]).

---

[1]) Cf. E. Andreas, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 188.

[2]) Reed, Electrician Nr. 868 (1895); Zeitschr. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 449. — Mond, Electrician Nr. 869 (1895); dagegen Borchers, Zeitschr. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 484; ferner s. Häussermann, Zeitschr. ang. Chem. 1895, p. 99. — Korda, Compt. rend. 1895, 1, p. 615. — Powell, El. Review vom 7. Dez. 1894. — Wirtschaftlichkeit der unmittelbaren Erzeugung von elektrischer Energie aus Kohle; nach El. World, Zeitschr. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 505. — Bucherer, Elektrochem. Zeitschr. 2, p. 28 u. s. w.

[3]) Briefe Ritters an Gilbert 1801, Gilberts Ann. 9, p. 293.

Im Jahre 1810 erwähnt Schweigger[1]) eine galvanische Batterie aus einem festen und einem flüssigen Leiter, wo nur durch Temperaturunterschied die elektrische Differenz begründet wird. Er verband für seinen Versuch eine Anzahl von kupfernen Schalen abwechselnd durch einen nassen, mit Salzwasser getränkten Streifen und einen Messingdraht, füllte in die Schalen verdünnte Salzsäure und erwärmte dieselbe. Er erhielt auf diese Weise galvanische Ströme, welche er durch die Wasserzersetzung als solche charakterisierte[2]).

Im Jahre 1823 konstruierte Seebeck[3]) einen Apparat, in welchem er in einem metallischen Bogen durch ungleiche Erwärmung der Metalle Ströme erzeugte. Er lötete auf ein Wismutstäbchen einen gebogenen Kupferstreifen so auf, daß ein geschlossener Rahmen entstand, innerhalb dessen auf einer Spitze eine Magnetnadel schwebte. Wurde das Rähmchen in den magnetischen Meridian gestellt und die nördliche Lötstelle durch eine Spirituslampe erwärmt, so wurde die Nadel so abgelenkt, daß sich ihr Nordpol nach Osten richtete; hieraus folgte, daß durch die Erwärmung ein elektrischer Strom entstanden war. Man nannte diesen Strom Thermostrom und die geschilderte Vorrichtung eine thermoelektrische Kette. Der Thermostrom geht in der wärmeren Lötstelle vom Wismut zum Kupfer, in der kälteren vom Kupfer zum Wismut; er dauert so lange, wie die Temperaturdifferenz der Lötstellen besteht.

Weitere Versuche lehrten Seebeck, daß der Thermostrom nicht etwa an die beiden genannten Metalle geknüpft sei, daß er vielmehr bei irgend welchen zwei Metallen entsteht, wenn man sie zu einem Stromkreise verbindet und den Verbindungsstellen eine verschiedene Temperatur gibt, sei es durch Erwärmen oder durch Abkühlen der Lötstelle; die Kraft des Stromes ist aber bei verschiedenen Kombinationen verschieden.

Seebeck hat die Metalle in eine thermoelektrische Spannungsreihe[4]) so geordnet, daß die elektrische Differenz um so größer ist, je weiter die Metalle in der Reihe auseinanderstehen, und daß in der wärmeren Lötstelle der Strom immer von einem vorhergehenden zu einem folgenden Metall geht. Diese Spannungsreihe ist: Wismut, Nickel, Kobalt, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Gold, Silber, Zink, Eisen, Arsen, Antimon. Für diese Reihe gilt dasselbe Gesetz wie für Voltas Spannungsreihe: die thermoelektrische Erregung irgend zweier Glieder ist gleich der Summe der Erregung aller Zwischenglieder; sie ist also am stärksten zwischen Wismut und Antimon[5]), doch erreicht die Stärke einer Thermokette nicht die einer galvanischen Kette. Sie wird verstärkt, wenn man mehrere Ketten zu einer Thermosäule verbindet.

Solche thermoelektrische Spannungsreihen sind noch von verschiedenen anderen aufgestellt worden, so von Becquerel[6]),

---

[1]) Journ. f. Chem., Phys. u. Mineral. 9, p. 704.
[2]) S. a. Becquerel, Ann. chim. phys. 26, p. 176.
[3]) Gilberts Ann. 73, p. 430.
[4]) Seebeck, Pogg. Ann. Phys. Chem. 6, p. 17, 133, 253 ff.
[5]) Becquerel, Ann. chim. phys. 41, p. 353 ff. — Matthiessen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 103, p. 412.
[6]) Ann. chim. phys. 41, p. 353 ff.

von de Heer[1]), Hankel[2]), von Gore[3]) u. s. w. Diese Reihen zeigen mehrfache Abweichungen voneinander, die darin ihre Erklärung finden, daß die Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe durch geringe Verunreinigungen (cf. S. 9), sowie durch die angewandte Temperatur mehr oder weniger erheblich verändert wird. Ebenso nehmen die Legierungen nicht immer die Stelle in der Spannungsreihe ein, welche sie nach den sie zusammensetzenden Metallen innehaben müßten.

Seebeck entdeckte auch (l. c.), daß man einen thermoelektrischen Strom in einem Metalle erregen kann, daß dazu aber nur Metalle taugen, deren Gefüge sehr merklich kristallinisch ist, so daß dabei die verschiedenen Teile eines Kristalles die Stelle zweier verschiedener Metalle zu spielen scheinen.

Daß zwei Stücke des nämlichen Metalles, von denen das eine kalt, das andere warm ist, bei der Berührung Ströme entwickeln, welche von dem Temperaturunterschiede abhängig sind und mit ihm verschwinden, wurde bereits gesagt. Es sei hier nur noch auf die diesbezüglichen Untersuchungen von Becquerel[4]) und Magnus[5]) hingewiesen.

Auch zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen lassen sich thermoelektrische Ströme erregen[6]).

Mehrfach ist die Beobachtung gemacht worden, daß verschiedene in der Natur vorkommende Schwefelmetalle mit Kupfer oder auch untereinander kombiniert thermoelektrische Elemente von großer elektromotorischer Kraft liefern. So fand z. B. Bunsen, daß Kupferkies und Kupfer ein Thermoelement liefern, dessen elektromotorische Kraft für eine Temperaturdifferenz von 100^0 gleich $^1/_{15}$, für eine Temperaturdifferenz von 150^0 aber gleich $^1/_{10}$ von der elektromotorischen Kraft eines Daniell-Elementes ist.

Stefan fand[7]) die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes aus:

Blättrigem Kupferkies und Kupfer	$= ^1/_{26}$	von der elektromotorischen Kraft eines Daniell-Elementes.
Kompaktem Kupferkies — Kupfer	$= ^1/_9$	
Kompaktem Kupferkies — blättr. Kupferkies	$= ^1/_{14}$	
Kupfer — kristallisiertem Kobaltkies . . .	$= ^1/_{26}$	
Körnigem Kobaltkies — Kupfer	$= ^1/_{78}$	
Kupfer — Schwefelkies	$= ^1/_{16}$	
Kompaktem Kupferkies — Schwefelkies . .	$= ^1/_6$	
Bleiglanz in grossen Kristallen — Kupfer .	$= ^1/_{10}$	
u. s. w.		

In dieser Tabelle ist stets der elektropositive Körper vorangestellt. Man sieht daraus, welch einen bedeutenden Einfluß die Struktur eines Körpers auf sein thermoelektrisches Verhalten hat.

Die elektromotorische Kraft einer Thermokette ist innerhalb ge-

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **47**, p. 603.
[2]) Hankel, Spannungsreihe von Metallen und Erzen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **62**, p. 201.
[3]) Pharm. J. and Transact. **11**, p. 506.
[4]) Ann. chim. phys. **41**, p. 353.
[5]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **83**, p. 469.
[6]) Thomas Andrews, Phil. Mag. 1837 (3) **10**, p. 433.
[7]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **124**, p. 633.

wisser Grenzen, die für verschiedene Kombinationen verschieden weit sind, für dieselbe Mitteltemperatur der Temperaturdifferenz der Lötstellen proportional.

Um die thermoelektrischen Ströme für chemische Zwecke verwenden zu können, müssen eine große Anzahl von Thermoketten zu einer thermoelektrischen Batterie verbunden werden. Man gelangt so zu den **thermoelektrischen Säulen.**

Die älteste derselben stammt von Nobili[1]) aus dem Jahre 1830; sie besteht aus 3 bis 4 cm langen Wismut- und Antimonstäbchen, die so zusammengelötet sind, daß alle geradzahligen Lötstellen auf der einen, alle ungeradzahligen auf der anderen Seite sich befinden, und daß

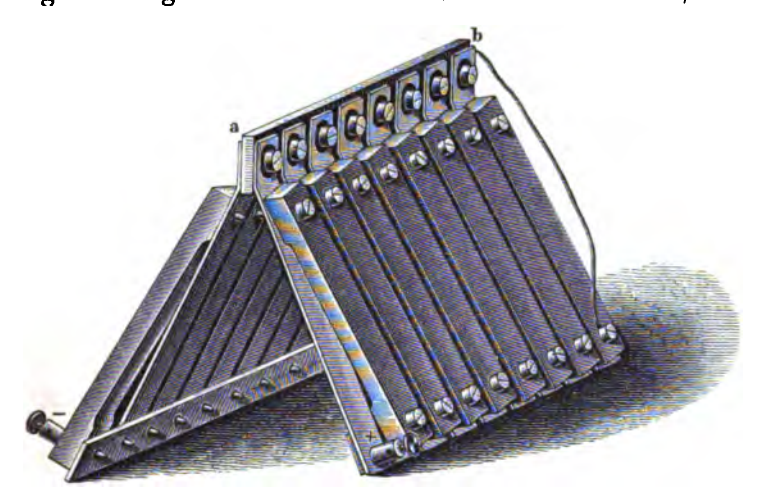


Fig. 29. Thermosäule von Marcus.

sämtliche Stäbe parallel liegend und durch eine isolierende Substanz getrennt, ein kleines Parallelepipedon bilden, das in ein Gehäuse von gleicher Form eingeschlossen ist und an diesem seine Pole hat.

Wie sich die Stellung eines Metalls in der Spannungsreihe mit seiner Härte, Struktur, Reinheit etc. ändert, so nehmen auch die Legierungen ganz unberechenbare Stellungen ein, ja zeigen meist viel kräftigere thermoelektrische Wirkungen untereinander und mit den Metallen wie die Metalle unter sich. Davon hat 1864 Marcus[2]) Anwendung zur Konstruktion kräftiger Thermosäulen gemacht (Fig. 29)[3]). Er benutzt Legierungen, die einerseits aus 10 Teilen Kupfer, 6 Teilen Zink und 6 Teilen Nickel und andererseits aus 12 Teilen Antimon, 5 Teilen Zink und 1 Teil Wismut bestehen. Die daraus hergestellte Säule besteht aus langen, unter einem Winkel zusammenstoßenden Doppelstäben, welche so aneinander gelegt sind, daß man die Winkelstelle durch einen längeren Gasherd erhitzen, die beiden Endstellen durch untergestellte mit Wasser gefüllte Tröge abkühlen kann. Die Säule leidet an der Zerbrechlichkeit der Legierung und der schnellen Oxydation der Lötstellen.

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **86**, p. 526.
[2]) S. Marcus, Anz. d. k. Akad. zu Wien 1865; Pogg. Ann. Phys. Chem. **124**, p. 629.
[3]) Aus Müller-Pouillet, Physik III. Braunschweig 1888—90.

Einen vollkommeneren Apparat stellte 1871 Noë[1]) her. Derselbe besteht aus einer Anzahl Einzelelemente, Stäbchen aus 63% Antimon und 37% Zink, von ca. 7 mm Dicke und 27 mm Länge, welche mit

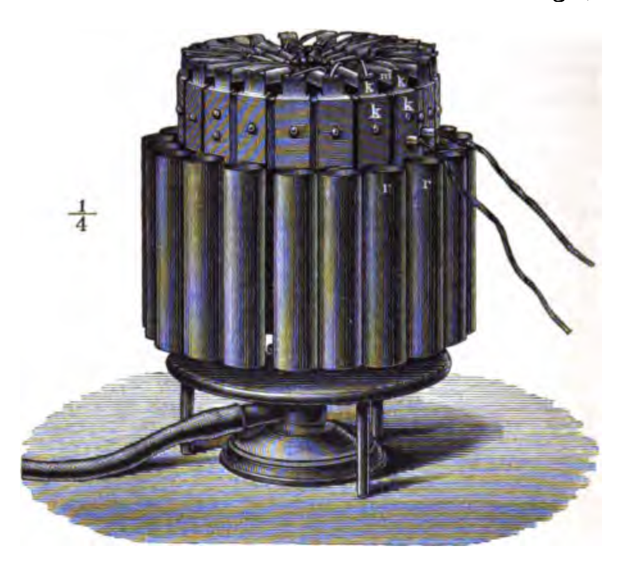


Fig. 30. Noës Thermosäule.

einem Eisenstifte zur Zuleitung der Wärme versehen sind. Die Elemente liegen auf einem Kreise herum, auf einem Ringe von Ebonit befestigt und ruhen mit den Eisenstiften auf einer Glimmerplatte, welche dazu dient, die Flamme des Gasbrenners auszubreiten. Die Verbindung der Elementenstäbchen geschieht durch Neusilberdrähte. Die Elemente werden zu einer Säule vereinigt, indem man an dieselben spiralig gebogene Kupferblechstreifen anlötet, welche als Gestell und Kühlvorrichtung dienen. Beim mäßigen Erwärmen der Säule genügt Abkühlung durch die Luft, während beim stärkeren Erhitzen die Säule in ein Gefäß mit Wasser gestellt werden muß (Fig. 30 und 31)[2]).

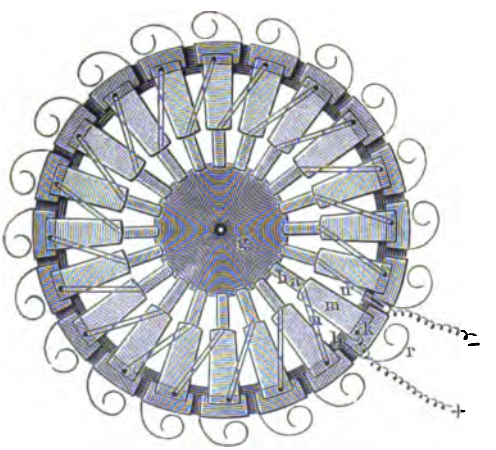


Fig. 31. Noës Thermosäule. Grundriss.

Hauck und Clamond ordnen bei der Konstruktion ihrer Säulen die Elemente ringförmig um den Heizmittelraum an.

---

[1]) Waltenhofen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 148, p. 113; neue Form, daselbst 146, p. 617.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Die vielfach benutzte Clamondsche[1]) Säule (Fig. 32)[2]) ist aus einer großen Anzahl von Stäben, aus einer Legierung von Antimon und Zink bestehend, und verzinnten Eisenblechstreifen, welche die Elemente bilden, zusammengesetzt; die Eisenbleche liegen auf den oberen Flächen der Stäbe auf, so daß hierdurch gleichzeitig eine Verbindung des einen Elementes mit dem anderen Element hergestellt wird. Sowohl die einzelnen Elemente als die übereinandergelagerten, aus Elementen zusammengesetzten Kränze sind durch eine Schicht von Asbest getrennt.

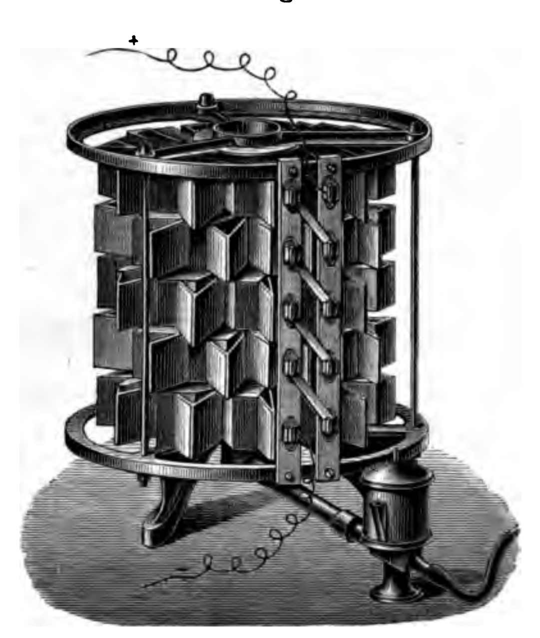


Fig. 32. Clamondsche Thermosäule.

Die Pole eines jeden Elementenkranzes endigen in Klemmschrauben. Der Strom wird erzeugt durch Erwärmen mit Leuchtgas, welches aus einem im Inneren der Säule befindlichen, mit einer Anzahl von Löchern versehenen Ton- oder Porzellanzylinder herausbrennt. Dieser Röhrenbrenner ist mit einer Mischung von Asbestpulver und Kaliwasserglas im Innern des Zylinders eingekittet und kann bei etwaigem Springen durch einen anderen ersetzt werden.

Zur Konstanthaltung des Gasstroms passiert das Gas einen Regulator. Nach ca. einstündigem Erhitzen besitzt die Säule die volle Stromstärke.

Die Thermosäulen liefern nur schwache Ströme, und auch die Batterieströme sind für Wirkungen im grossen nicht ausreichend, da es unmöglich ist, Batterien von Tausenden von Elementen in wirkungsgleichem Zustande zu erhalten. Außerdem sind die kräftigsten Batterien nur für kurze Zeit konstant, und die für längere Zeit konstanten nicht kräftig. Endlich ist die Wartung und tägliche Ernährung der Batterien zeitraubend und kostspielig, wozu noch kommt, daß die Säulen bei längerem Gebrauche den Dienst versagen und dann schwierig oder gar nicht zu reparieren sind.

Eine wesentliche Ursache des geringen Nutzeffektes von Thermobatterien ist die Wärmeableitung, die durch die guten Leiter des Thermoelementes erzeugt wird[3]). Da man auf diese guten Leiter aber nicht verzichten kann, so hat G. W. Meyer[4]) versucht, die Wärmeverluste, die durch Ableitung entstehen, durch Einführung der intermittierenden Heizung und Abkühlung der Lötstellen zu vermeiden. Sein Thermoelement enthält nicht zwei sich an der Lötstelle berührende Metallstücke,

---

[1]) Les Mondes **51**, p. 351.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.
[3]) O. Schmidt, Elektrot. Zeitschr. 1895, **35**, p. 569.
[4]) Elektrochem. Zeitschr. II, p. 121 u. 225.

sondern sehr viele aus ungemein feinen Kupfer- und Silberdrähten, von denen sich je zwei am Pole berühren; beide Metalle gehen allmählich ineinander über, was durch sehr feine galvanische Metallniederschläge erzielt wird. Gegen mechanische und chemische Deformation sind die Verbindungsstellen der Metalle durch eine Kupferhülse geschützt. Die Versuche mit diesem thermoelektrischen Generator fielen günstig und ermutigend aus.

Neuerdings ist von Gülcher[1]) eine Thermosäule gebaut, welche viel kräftiger und widerstandsfähiger als die alten Säulen und für viele Zwecke — namentlich auch zum Laden von Akkumulatoren — geeignet ist[2]).

Die nachstehende Abbildung (Fig. 33) läßt die Anordnung des Apparates erkennen. Auf dem Deckel des Gaszuführungskanals stehen zwei parallele Reihen von Nickelröhrchen, die oben geschlossen und hier mit einem Kranz feiner Löcher versehen sind. Das aus den Löchern ausströmende Gas wird angezündet und erhitzt den Kopf des Nickelröhrchens. Auf die Röhrchen sind Stücke aus einer Antimon-

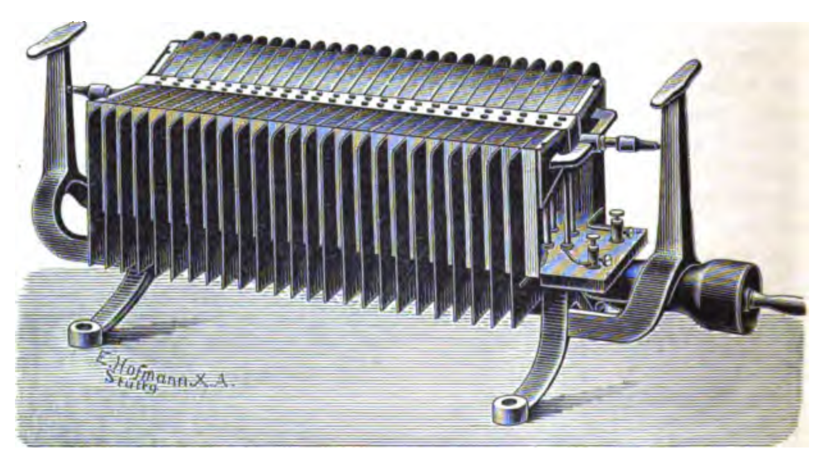


Fig. 33. Gülchers Thermosäule.

legierung aufgesetzt, so daß die Heizwirkung des Gases sich an der Verbindungsstelle der beiden verschiedenen Metalle entwickelt und die thermoelektrische Wirkung hervorruft. An die aufgesetzten Antimonstücke sind Kupferblechstreifen gelötet, welche nach unten umgebogen sind; dieselben dienen zur Abkühlung und zur Verbindung ihres Antimonstückes mit dem Nickelröhrchen des nächsten Elementes.

Die Firma Julius Pintsch in Berlin bringt die Säulen in drei Größen in den Handel. Das größte Modell, welches stündlich 170 l Gas verbraucht, entwickelt eine elektromotorische Kraft von 4 Volt bei einem inneren Widerstande von 0,6 bis 0,7 Ohm. Die kleineren Modelle verbrauchen 130 bezw. 70 l Gas und haben 3 bezw. 1,5 Volt Spannung.

Will man mit dem größten Modell Akkumulatoren laden, so müssen diese alle parallel geschaltet werden; es resultiert dann eine Stromintensität von 2 bis 3 Amp.

[1]) D.R.P. Nr. 44146.
[2]) Elbs, Chem.-Ztg. 1893, p. 66.

Zur Messung hoher Temperaturen (bis 1600°) wird das Thermoelement von Le Chatelier, welches aus Platin-Platinrhodium zusammengesetzt ist, viel angewendet.

Dynamomaschinen.

Faraday machte im Jahre 1831 die Entdeckung, daß in einem geschlossenen Stromkreise jedesmal ein temporärer Strom entsteht, wenn man in dessen Nähe einen Magnet bewegt oder die Magnetisierung desselben ändert oder ganz allgemein eine Aenderung des durch den Stromkreis gehenden magnetischen Kraftflusses veranstaltet.

Die so erhaltenen Ströme werden Induktionsströme genannt, der Stromkreis, welcher dem Vorgange, der in dem genannten Falle als magnetische Induktion bezeichnet wird, unterworfen ist, heißt „induzierter Stromkreis"; das System, durch dessen relative Veränderung in dem induzierten Stromkreise ein Induktionsstrom entsteht, wird Induzent oder Induktor genannt.

Ganz ähnliche Wirkungen erhält man, wenn man statt der magnetischen induzierenden Systeme elektrische Systeme verwendet. Aendert man die Entfernung, die Stärke des Stromes oder die Gestalt eines Stromkreises, der in der Nachbarschaft eines induzierten Stromkreises sich befindet, so wird in demselben ein Induktionsstrom entwickelt. Es ist in diesen Fällen die Annäherung oder Entfernung des Induzenten an den induzierten Stromkreis gleichwertig mit der Verstärkung oder Verminderung der Stromintensität in dem induzierenden Stromkreise. Diese Induktionsströme werden Ströme der elektrodynamischen oder Volta-Induktion genannt.

Endlich wurde von Faraday die Beobachtung gemacht, daß, wenn man in irgend einer Weise die Stromintensität in einem Stromkreise verändert, auch dann, wenn letzterer jeder äußeren Wirkung entzogen ist, in diesem Stromkreise ein Induktionsstrom entsteht, welcher sich dem ursprünglichen Strome superponiert und als Extrastrom bezeichnet wird[1]).

Die jedesmalige Richtung der Induktionsströme läßt sich leicht auf Grund der Lenzschen Regel[2]) bestimmen: „Wenn sich ein metallischer Leiter in der Nähe eines galvanischen Stromes oder eines Magneten bewegt, so wird in ihm ein galvanischer Strom erregt, der eine solche Richtung hat, daß er in dem ruhenden Drahte eine Bewegung hervorgebracht hätte, die der hier dem Drahte gegebenen gerade entgegengesetzt wäre, vorausgesetzt, daß der ruhende Draht nur in Richtung der Bewegung und entgegengesetzt beweglich wäre."

Wir können das Lenzsche Gesetz kurz auch so formulieren:

1. Der Strom, welcher durch eine Bewegung entsteht, bringt selbst die entgegengesetzte Bewegung hervor.

2. Die Bewegung, welche durch einen Strom entsteht, bringt selbst den entgegengesetzten Strom hervor.

---

[1]) Faraday, Experimentaluntersuchungen über Elektrizität. Phil. Trans. 1832 und folgende Jahrgänge.

[2]) Vorlesung in der k. Akademie der Wissensch. zu St. Petersburg am 29. Nov. 1833; Pogg. Ann. Phys. Chem. 31, p. 485.

Gleich nach Bekanntwerden von **Faradays** Beobachtungen wurde 1832 von **Pixii** in Paris[1]) die erste **Magnetinduktionsmaschine** erfunden. Dieselbe bestand aus einem Hufeisenstahlmagneten, der über eine Mittelachse gedreht wurde und sich dadurch einem Spulenpaare abwechselnd näherte und von ihm entfernte, wodurch in diesem Ströme induziert wurden (Fig. 34)[2]).

Ebenso erfanden **Henry**[3]), **dal Negro**[4]) und **Ritschie**[5]) Maschinen; die letztgenannte bestand aus festliegendem Stahlmagneten und umlaufendem Anker; sie ist das Urbild der neueren Maschinen.

Mehr Verbreitung gewann **Stöhrers Maschine**[6]) (Fig. 35)[7]). In dieser hat der Hufeisenstahlmagnet N S eine feste Lage, und die

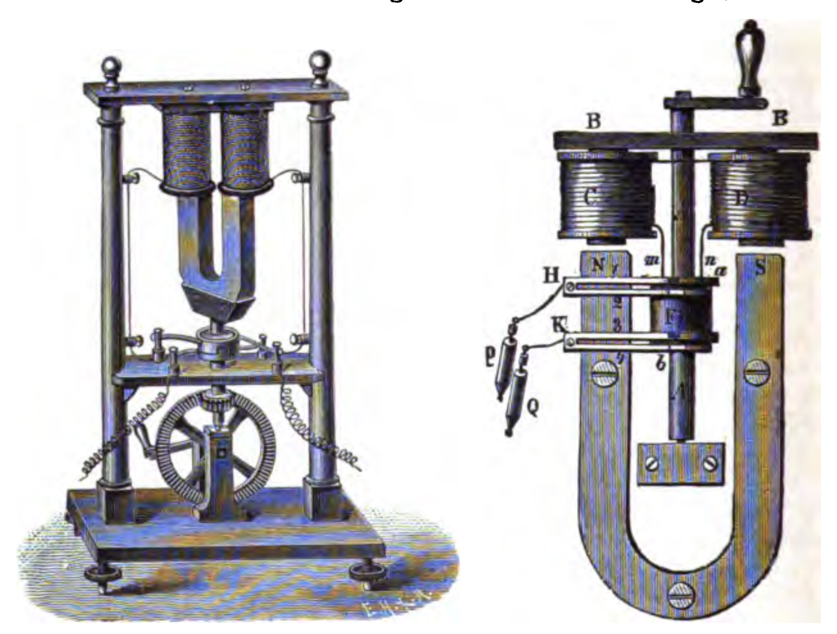


Fig. 34. Magnetinduktionsmaschine von Pixii.

Fig. 35. Stöhrers Maschine.

Spulen C und D drehen sich vermöge der Kurbel um die Achse AA gegen die Pole N und S hin. In den Spulen stecken zwei Kerne von weichem Eisen, welche durch die schmiedeeiserne Platte BB verbunden sind und dadurch ein Hufeisen ohne Magnetismus bilden. Wenn bei der Drehung der Kurbel sich die Spulen den Polen nähern, so entstehen in denselben Induktionsströme, die jedoch wegen der großen Entfernung der Spulen von den Polen nur schwach sein können. Verstärkt werden sie durch die Wirkung der Eisenkerne. Beim Annähern

---

[1]) Ann. chim. phys. **50**, 322. Ueber eine ähnliche Maschine eines Anonymus berichtet **Faraday**, Phil. Mag. (3) **1**, p. 161.
[2]) Entn. aus **Kittler**, Hdb. d. Elektrotechnik. Enke, Stuttgart 1890, p. 164.
[3]) Sillimans Journ. 1831, p. 340; s. a. **Henry**, Wissensch. Schrift. 1886, **1**, p. 64.
[4]) Ann. R. Lomb. Venet., April 1834.
[5]) Phil. Trans. 1833, p. 318.
[6]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **61**, p. 417; **69**, p. 81; **77**, p. 467.
[7]) Aus **Reis**, Lehrb. d. Physik. Leipzig 1885.

der Spulen nähern sich natürlich auch die Eisenkerne und werden dadurch Magnete. Entstehender Magnetismus aber erzeugt ebenfalls Induktionsströme, und zwar von derselben Richtung wie die Annäherung der Spulen; diese beiden Arten der magnetischen Induktion verstärken sich demnach. Ebenso entstehen bei der Entfernung der Spulen Induktionsströme, einmal weil die Spulen sich entfernen, dann aber, und vorzugsweise, weil der Kernmagnetismus schwindet; da auch diese beiden Induktionsströme gleichgerichtet sind, so verstärken sie sich ebenfalls.

Aber die Induktionsströme des verschwindenden Magnetismus und die des Entfernens sind von entgegengesetzter Richtung zu den Induktionsströmen des entstehenden Magnetismus und des Annäherns. Sowie also demnach die Spulen an den Polen vorbeigegangen sind, wechselt die Richtung der Induktionsströme im Spuldrahte.

Um nun die Wirkung der nach außen, z. B. in die Handhaben P und Q fließenden Ströme zu erhalten, dient der „Kommutator". Derselbe besteht bei dieser Konstruktion aus den Gabeln H und K und dem auf der Achse sitzenden doppelten Nasenringe F. Dieser enthält eine auf der Achse sitzende Messingröhre r r mit zwei halbkreisförmigen Nasen nach entgegengesetzten Richtungen an beiden Stirnflächen; diese Messingröhre umschließt eine Elfenbeinröhre, und diese wird von einer kürzeren Messingröhre r_1 umfaßt, die ebenfalls zwei halbkreisförmige Nasen an ihren Stirnflächen hat, die nach entgegengesetzten Richtungen hinausragen wie die Nasen der längeren inneren Röhre. Auf diesen Nasen schleifen die Zinken der zwei Gabeln H und K, und zwar derart, daß immer die eine Zinke einer Gabel die betreffende Nase berührt, wenn die andere frei in der Luft schwebt, und zwar deshalb, weil je zwei nebeneinander liegende Nasen nach entgegengesetzten Richtungen hinausstehen. Nun ist das eine Spuldrahtende m mit dem inneren Ringe, das andere n mit dem äußeren Ringe verbunden, und diese Ringe sind so auf die Achse gesetzt, daß im Moment des Stromwechsels die eine Gabelzinke, z. B. 1 ihre Nase verläßt und die andere 2 jetzt ihre Nase berührt. Hat also z. B. bisher das Drahtende m an den inneren Ring r und an die Gabel H positive Elektrizität geführt, so würde ohne den Kommutator vom Augenblick des Stromwechsels an dasselbe Ende negative Elektrizität an die Gabel H hinführen. Da aber in diesem Augenblicke die Zinke 1 den inneren Ring verläßt, die Zinke 2 aber den äußeren berührt, so ist jetzt die Gabel H mit dem äußeren Ringe r_1 in Verbindung, der bisher von dem Drahtende n negative Eelektrizität empfing, vom Augenblick des Stromwechsels an dagegen positive Elektrizität erhält, so daß durch die Gabel H immer positive Elektrizität an die Handhabe P gelangt.

In derselben Weise strömt an die Handhabe Q immer negative Elektrizität.

Solcher Kommutatoreinrichtungen, welche die Stromrichtung erhalten, gibt es noch mancherlei; sie haben alle den Nachteil der Funkenbildung und dadurch auch der Stromschwächung.

Ein zweiter Nachteil dieser wie aller Maschinen älterer Konstruktion ist die Notwendigkeit der Stahlmagnete, da diese schon an sich, noch mehr aber durch die an einer Maschine unvermeidlichen Er-

schütterungen an Kraft abnehmen, wodurch ihre induzierende Wirkung geschwächt werden muß.

Der schlimmste Nachteil besteht aber in der fortwährenden Stromunterbrechung; denn nur wenn die Spulen den Polen nahe sind, treten stärkere Ströme auf, während dieselben während der ganzen übrigen Zeit der Rotation schwach sind, ja bis zum völligen Verschwinden nachlassen. So liefern alle älteren Maschinen keine gleichmäßigen Ströme, sondern durch Pausen unterbrochene Stromstöße.

Eine wesentliche Verbesserung führte Stöhrer im Jahre 1849 an seiner Maschine herbei, indem er sowohl die Zahl der Ankerspulen, als auch die der Magnete vermehrte. Fig. 36 zeigt den Apparat[1]). Derselbe besteht aus drei aufrecht gestellten hufeisenförmigen Stahl-

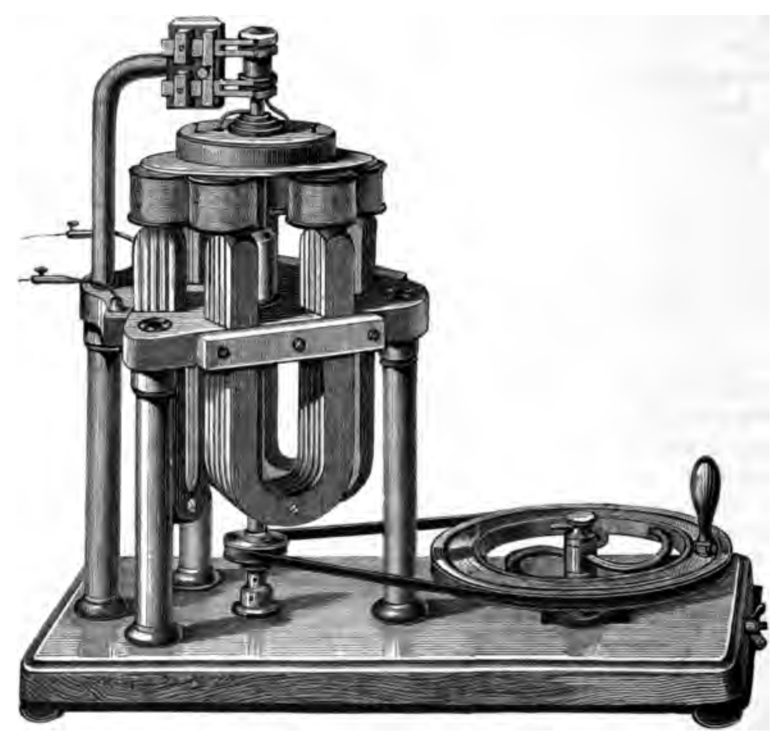


Fig. 36. Stöhrers verbesserte Maschine.

magneten, deren jeder aus fünf Lamellen zusammengesetzt ist, und deren Polflächen auf einem regelmäßigen Sechseck angeordnet erscheinen. Ueber demselben rotiert die Armatur, ein Eisenring, an welchem sechs Eisenkerne angeschraubt sind, die in der Ruhelage den Magnetpolen gegenüberstehen. Die Eisenkerne sind 4,4 cm lang und 2,9 cm dick, die zur Bewicklung derselben dienenden Kupferdrähte von 1 mm Dicke sind auf dünne Holzrollen gewunden, welche über die Eisenkerne

---

[1]) Stöhrer, Pogg. Ann. Phys. Chem. 1844, 61, p. 417. — Kittler, Elektrotechnik 2, 1, p. 166.

geschoben werden. Die zwölf Drahtenden der sechs Spulen stehen mit einem Pachytrop in Verbindung, welcher erlaubt, die Spulen

1. alle nebeneinander,
2. zu zweien neben-, zu dreien hintereinander,
3. zu dreien neben-, zu zweien hintereinander,
4. alle hintereinander

zu verbinden.

Bei jeder Umdrehung der Armatur wechselt die Richtung der induzierten Ströme sechsmal. Ein Kommutator führt diese Wechselströme in gleichgerichtete Ströme über.

Die Beseitigung der Fehler der älteren Maschinen knüpft sich an die Namen Gramme, Hefner-Alteneck und W. Siemens[1]).

Schon 1850 hatte Siemens ein neues Element in die Magnetinduktionsmaschinen[2]) eingeführt, nämlich den Induktionszylinder von weichem Eisen (Fig. 37)[3]), der beiderseits tiefe, breite, fast bis an die Achsen reichende Nuten enthält, wie der untenstehende Querschnitt X zeigt, der mit zahlreichen, der Länge des Zylinders entlang ziehenden Kupferdrahtwindungen ausgefüllt ist. Dieser dünne Zylinder vertritt die Stelle der Induktionsspulen, kann aber wegen seiner geringen Dicke zwischen die Pole eines Magneten gebracht werden, und zwar sind so viele Hufeisenstahlmagnete hintereinander aufgestellt, daß die ganze Länge des Induktionszylinders von Polen umfaßt ist. Wegen der größeren Nähe des Induktionszylinders an den Polen und wegen seiner rascheren Drehbarkeit sind die in dem Drahte desselben induzierten Ströme viel stärker als bei den älteren Maschinen; gleichzeitig werden auch die Unterbrechungszeiten viel kleiner.





Fig. 37. Induktionszylinder.

Es war dadurch ein bedeutender Fortschritt auf dem Gebiete der elektrischen Maschinen gemacht worden, obwohl der Induktionsstrom kein ganz konstanter ist und sowohl Kommutator wie Stahlmagnete erforderlich sind.

Der Großindustrie wurde die Siemenssche Erfindung 1867 durch die magnetelektrische Maschine von Wilde[4]) nutzbar gemacht. Dieselbe enthielt 2 bis 3 Induktionszylinder; der kleinste derselben rotierte mittels einer Dampfmaschine zwischen den Polflächen eines langen Magazins von Hufeisenstahlmagneten und erzeugte so elektrische Ströme, die in einem dicken Drahte um zwei große parallele und durch eine dritte Platte verbundene schmiedeeiserne Platten gingen und diese so zu einem Elektromagnet machten; zwischen den Polschenkelenden desselben rotierte durch die Dampfmaschine ein zweiter Induktionszylinder, in dessen Draht dann die nutzbaren, viel stärkeren Induktionsströme entstanden.

Indessen hielten sich die Wildeschen Maschinen trotz der Vorzüge des Siemensschen Induktionszylinders in der Industrie nicht; der

---

[1]) S. a. Stöhrers elektromagnet. Motor u. Induktor, Pogg. Ann. Phys. Chem. **69**, p. 81.

[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **101**, p. 271, Siemens & Halske, 1857.

[3]) Aus Reis, Lehrb. d. Physik. Leipzig 1885.

[4]) Quarterly Journ. of Science Nr. 12.

notwendige Kommutator erzeugte starke Funken, und die Stromkraft, die an diesen Funken nicht gänzlich neutralisiert werden konnte, verwandelte sich in den Spuldrähten in so bedeutende Wärme, daß die Drähte verdarben.

1867 führte Siemens[1]) in die magnetelektrische Maschine das **dynamoelektrische Prinzip** ein, welches die Beseitigung der Stahlmagnete und eine fast grenzenlose Steigerung der Stromstärke ermöglichte. Dieses Prinzip beruht zunächst auf dem elektromagnetischen Residuum, der Erscheinung, daß in jedem einmal magnetisch gewesenen Eisen eine Spur von Magnetismus zurückbleibt, und daß die Erde Spuren von Magnetismus in jedem Eisen hervorruft, dann aber und vornehmlich auf der gegenseitigen Multiplikation des Magnetismus und der Induktion.

Die Wildesche Maschine wird zur dynamoelektrischen, wenn man das aufgesetzte Magazin von Stahlmagneten mit seinem Zylinder wegnimmt und den Draht des unteren rotierenden Zylinders mit dem

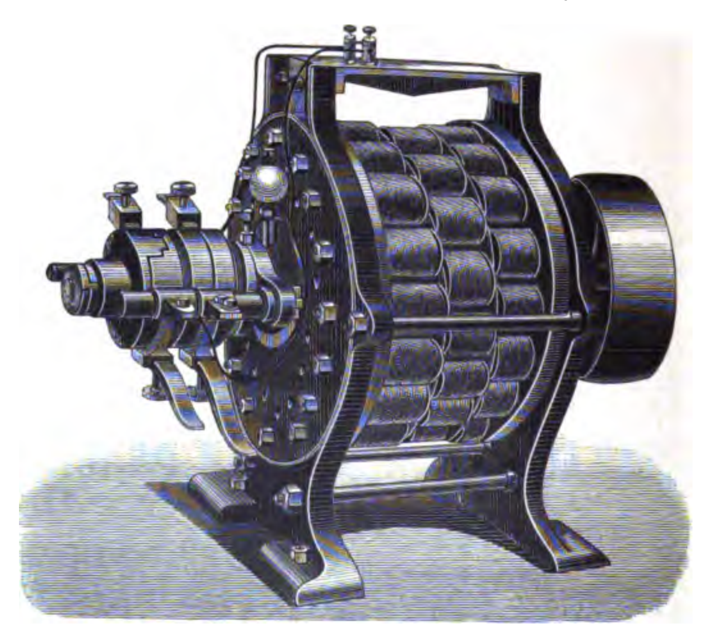


Fig. 38. Maschine von Wilde.

dicken Drahte der beiden Eisenplatten verbindet. Die Spuren von Magnetismus erzeugen in dem Drahte des Zylinders schwache Ströme, welche wegen der Verbindung dieses Drahtes mit dem genannten dicken Drahte um die zwei Eisenplatten fließen, deren Magnetismus verstärken und sie so in einen Elektromagneten umwandeln. Hierdurch werden stärkere Ströme in den Zylinderdraht induziert, die wieder den Elektromagneten umfließen und denselben abermals verstärken.

In dieser Weise multiplizieren sich der Magnetismus der Platten

[1]) Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, Januar 1867.

und die Induktion in dem Zylinderdraht gegenseitig bis zu einer gewissen Stärke, die von der Größe der Maschine abhängt.

Indem Wilde[1]) die permanenten Magnete durch Elektromagnete ersetzte, erhielt seine Maschine die folgende Form[2]) (Fig. 38).

Die parallelen Magnetschenkel sind am Umfange zweier vertikaler Ständer angeordnet; den hierdurch gebildeten magnetischen Feldern entgegengesetzter Polarität entsprechen ebensoviele Armaturspulen, die an einer zentralen Scheibe kranzförmig angebracht sind.

Ein Teil der in der Maschine durch den remanenten Magnetismus induzierten Wechselströme wird durch einen Kommutator gleichgerichtet und nach dem dynamoelektrischen Prinzipe zur Erregung der Feldmagnete verwendet. Für diesen Zweck genügen einige Armaturspulen; der in den übrigen Spulen induzierte Strom gelangt im äußeren Stromkreise zur Verwendung.

Die Feldmagnete können auch derart erregt werden, daß man jede Spule aus zwei Windungslagen herstellt, deren eine den Strom zum Kommutator bezw. in die Feldmagnete entsendet, während die andere den Strom für den äußeren Stromkreis liefert.

Endlich kann man auch die zentrale Armaturscheibe mit einem Doppelkranze von Spulen versehen und die eine Serie zur Erregung der Elektromagnete, die andere für den äußeren Stromkreis benutzen.

So stellte die Maschine wohl eine große Vervollkommnung dar, doch erwies sie sich für kontinuierlichen Betrieb nicht brauchbar wegen des Eisens in den Armaturspulen, welches sich infolge der sehr rasch aufeinander folgenden Wechsel in der Polarität der Felder stark erhitzte.

In vollkommener Weise wird das Siemenssche Prinzip in der Grammeschen Ring- und Hefners Trommelmaschine zur Geltung gebracht, die beide Ströme von unveränderlicher Richtung hervorbringen.

Grammes Ringmaschine wurde 1871 erfunden. Sie enthält statt des rotierenden Zylinders als Hauptelement einen zwischen den unteren Enden eines hufeisenförmigen Lamellenstahlmagneten rotierenden Spulenring, welcher schon 1864 von Pacinotti angewendet[3]), von Gramme[4]) selbständig neu erfunden war.

Es ist ein Ring von weichem Eisen, der in seiner ganzen Ausdehnung mit einer in sich geschlossenen Kupferdrahtwicklung umgeben ist. Wird in die Wicklung an die eine Seite ein Strom geleitet und fließt derselbe an der entgegengesetzten Seite ab, so bieten sich zwei Wege für den Strom; auf der einen Hälfte des Ringes fließt der Strom in den Windungen nach rechts herum, auf der anderen Hälfte nach links. Es ergibt sich dann, daß jede Hälfte wie ein Magnet wirkt, der einen Südpol an der Eintrittsstelle und einen Nordpol an der Austrittsstelle des Stromes besitzt. Mithin besitzt der obere Teil des Ringes einen doppelten Nordpol, der untere einen doppelten Südpol. Die Lage dieser Pole ist veränderlich; es erfolgt eine Verschiebung um den Ring herum zu anderen Punkten hin, sobald die

[1]) Dredge, Electric Illum. 1, p. 142 ff.
[2]) Aus Kittler, Hdb. d. Elektrot. 1890, 2, 1, p. 28.
[3]) Nuovo Cimento 19, p. 378, 165; cf. Compt. rend. 78, p. 543.
[4]) Compt. rend. 78, p. 175 und Specif. of Patent 1668 von 1870.

Verbindungsstellen zwischen der Ringwicklung und dem Stromkreise verschoben werden.

Die Art der Wicklung ist aus der Fig. 39[1]) ersichtlich; alle Strahlstücke sind durch eine nicht leitende Masse voneinander und von der Achse isoliert und zu einem kompakten Ganzen verbunden. Die zur Achse parallelen Teile bilden einen Hohlzylinder um dieselbe, auf welchem oben und unten zwei wagerechte, aus Metalldrähten lose zusammengesetzte Besen oder Bürsten schleifen, die links und rechts mit Messingständern verschraubt sind, an denen sich Klemmschrauben zur Aufnahme der die Ströme fortführenden Leitungsdrähte befinden. Die in den Spulen erregten Ströme werden von den Strahlstücken aufgenommen und durch die Besen an die Klemmschrauben abgeführt.

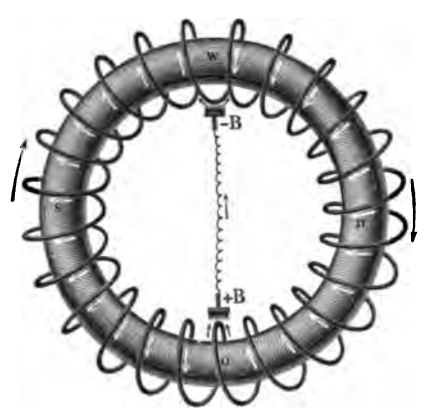


Fig. 39. Grammes Ring.

Die Leistung der Maschine (Fig. 40) ergibt sich durch folgende Ueberlegung: Die Stelle des Eisenringes, welche an dem Nordpole des Hufeisen-Lamellenmagneten vorbeigeht, erhält offenbar durch magnetische Influenz einen Südpol und die gegenüberstehende Stelle einen Nordpol. Obwohl nun jeden Augenblick zwei andere Stellen des Ringkerns diesen Nord- und Südpol bilden, so bleiben doch diese beiden Pole immer an derselben Stelle der Maschine, nämlich an den äußersten Stellen links und rechts des Ringes zunächst den Polen des Magneten. Die Wirkung ist demnach dieselbe, als ob der Ringkern still stände und seine Spulenhülle fortwährend um ihn fortkreisen würde. Da der Ring links und rechts Pole, also oben und unten Indifferenzzonen hat, so ist er eigentlich ein ringförmiger Doppelmagnet.

Geht nun die Spule über einen der Doppelpole hin, so entfernt sie sich von allen Elementarströmen des einen Magneten, wodurch in derselben ein Strom von gleicher Richtung induziert wird; gleichzeitig nähert sie sich aber auch ebenso vielen, aber entgegengesetzt gerichteten Elementarströmen des anderen Magneten, wodurch in ihr ein Strom von entgegengesetzter Richtung dieser entgegengesetzt gerichteten Ströme, also ein Strom von derselben Richtung induziert wird; durch den Doppelstrom sind also die Induktionsströme verstärkt.

Geht nun die Spule über den Doppelpol hinaus auf den zweiten Magneten, so bleibt die Stromrichtung ungeändert, die Intensität aber nimmt ab; denn wir entfernen uns dann immer noch von allen Elementarströmen des ersten Magneten, der gleichgerichtete Entfernungsstrom bleibt, wird aber schwächer, weil der Abstand der Spule von demselben wächst. Wir nähern uns auch noch immer den meisten Elementarströmen des zweiten Magneten, so daß auch der zweimal entgegengesetzt und darum gleichgerichtete Näherungsstrom desselben erhalten bleibt.

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Die Schwächung nimmt zu, je näher wir der Indifferenzzone des zweiten Magneten kommen, in derselben entsteht kein Strom, aber es findet Stromwechsel statt; denn sowie die Spule über jene Zone hinaus ist, entfernt sie sich von mehr Elementarströmen des zweiten Magneten, als sie sich solchen nähert; es entsteht daher in ihr ein Induktionsstrom von derselben Richtung wie die der Elementarströme des zweiten Magneten, also ein Induktionsstrom von entgegengesetzter Richtung wie bisher, der fortgesetzt zunimmt, bis er bei dem zweiten Doppelpole seine größte Stärke erreicht.

So erzeugen also alle Spulen der rechten Hälfte des Ringes unaufhörlich gleichgerichtete Ströme, die, weil sie dem rechten Besen am nächsten sind, alle durch diesen abfließen; und alle Spulen der

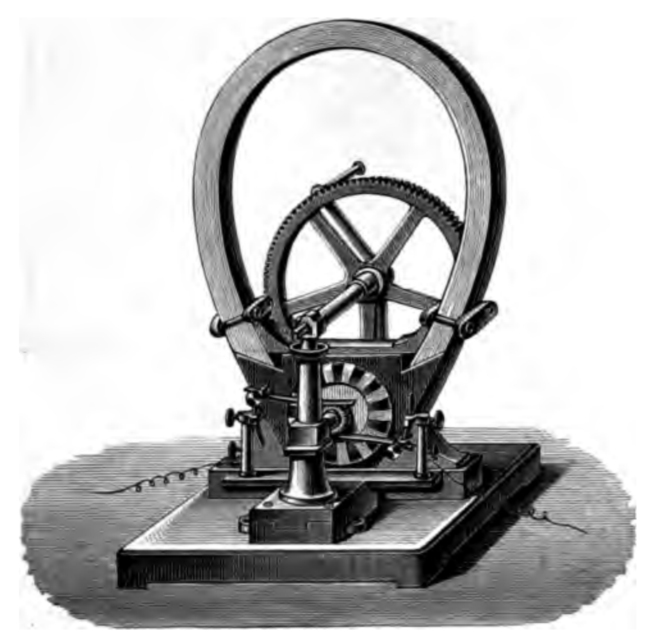


Fig. 40. Grammesche Maschine für Handbetrieb.

linken Hälfte erzeugen fortwährend Ströme entgegengesetzter Richtung, welche durch den linken Besen abgeführt werden. Ununterbrochen ist der Strom der Grammeschen Maschine, weil wegen der großen Anzahl der Spulen über die beiden Doppelpole unaufhörlich Spulen rotieren, so daß kein Moment eintritt, wo keine Spule über einen Pol geht.

Fig. 40[1]) zeigt eine Grammesche Maschine für Handbetrieb.

Fig. 41[2]) zeigt eine **Grammesche Wechselstrommaschine.** Der Ring A von weichem Eisen ist von den Drahtspulen a, b, c, d umgeben, und zwar sind die Drähte so um den Eisenring gelegt, daß auf ein Achtel des Umfanges die Windungen in gleichem Sinne verlaufen, und daß die aneinander grenzenden Achtel des Ringumfanges

---

[1]) Aus Reis, Lehrb. d. Physik. Leipzig 1885.
[2]) Kittler, Elektrotechnik, p. 194.

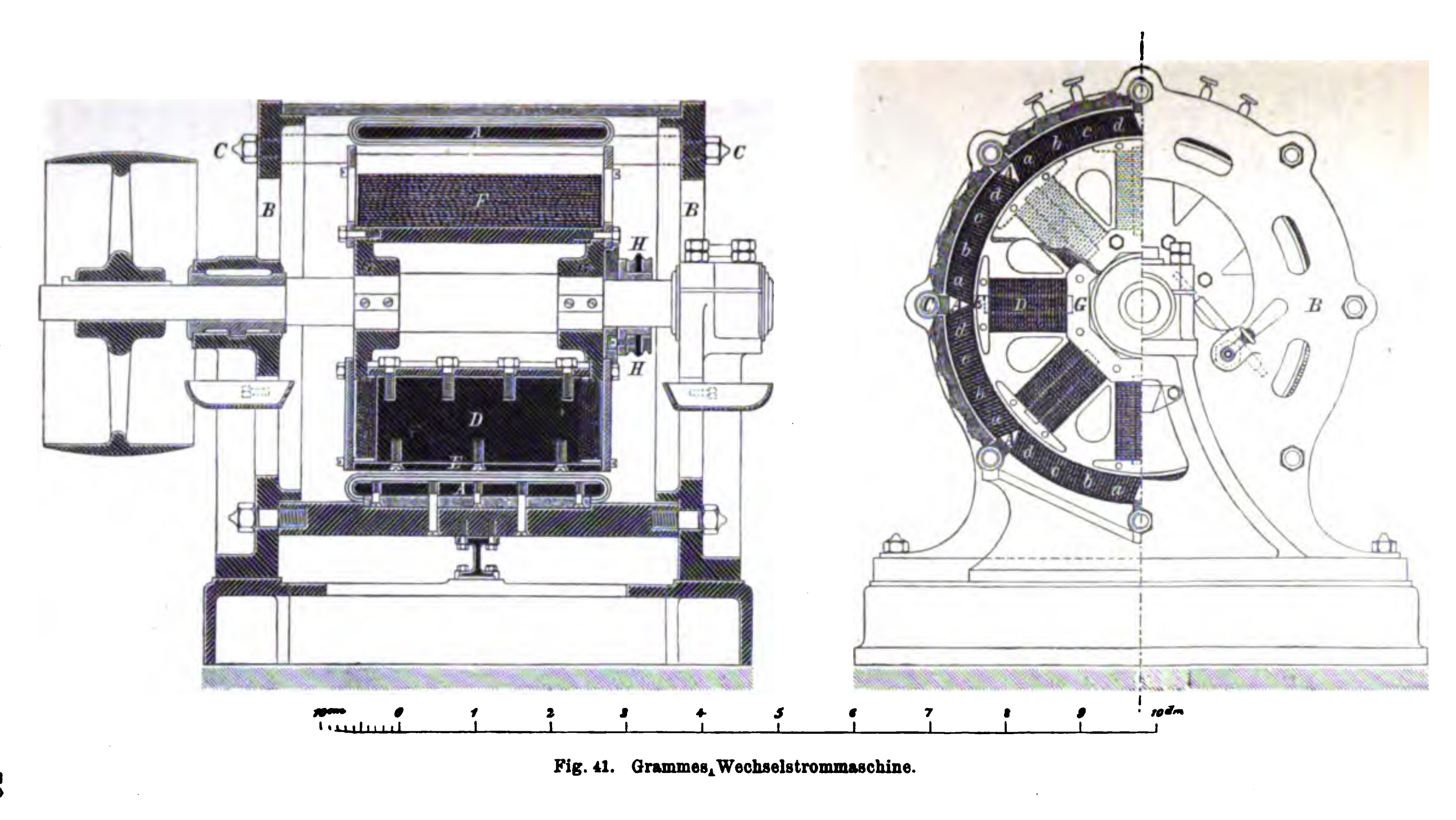


Fig. 41. Grammes Wechselstrommaschine.

abwechselnd nach rechts und links umwickelt sind. Die feststehende Armatur wird vom Gestell der Maschine getragen, während das Magnetrad innerhalb derselben rotiert. Die 8 Feldmagnete D sind mittels zweier gußeiserner Kränze und einer achtseitigen gußeisernen Nabe G radial auf einer horizontalen Stahlachse befestigt, welche im Zentrum der kreisförmigen Seitenständer B gelagert ist. Die Elektromagnete sind abwechselnd nach rechts und links mit Kupferdraht F umwickelt, so daß, wenn man dieselben mit den Ziffern 1 bis 8 bezeichnet, die geraden Nummern die positiven Pole, die ungeraden Nummern die negativen Pole nach der Peripherie kehren, sobald ein elektrischer Strom durch die Drahtwindungen fließt. Die dem Ringe zugekehrten Polflächen E sind nach außen kräftig abgerundet und nach beiden Seiten mit stark verlängerten Armaturen E versehen, welche nur einen kleinen Zwischenraum zwischen sich lassen.

Man erregt die Feldmagnete durch eine kleine Grammesche Gleichstrommaschine, deren Strom durch zwei auf voneinander isolierten Schleifrollen aufliegende Drahtbürsten den Drahtwindungen zugeführt wird.

Jedem Magnetpole entsprechen 4 Armaturspulen a, b, c, d, so daß im ganzen 32 Spulen vorhanden sind; da die Pole in jedem Augenblicke zu jeder der mit gleichen Buchstaben bezeichneten Drahtrollen eine und dieselbe Lage haben, so ist auch die Induktionswirkung in jeder dieser Rollen z. B. a gleich groß; gleich groß ist sie auch im gleichen Momente in allen Spulen b, aber von der Wirkung in a verschieden. Dasselbe gilt von c und d. Verbindet man daher je 8 Rollen a, b, c, d hintereinander, so kann man aus der Maschine vier einzelne Ströme ableiten. Es lassen sich aber auch aus der Armatur 8, 16 oder 32 einzelne Ströme entnehmen, zu welchem Zwecke die Enden der Drahtspulen nach Klemmschrauben geführt sind, welche die verschiedenen Kombinationen leicht herstellen lassen.

Alle Ringmaschinen haben den Nachteil, daß nur die Außenseiten der Spulen im magnetischen Felde rotieren, während die übrigen Seiten wirkungslos sind, aber die Strombahn verlängern und so den Leitungswiderstand, der in der Erhitzung der Drähte zum Ausdruck kommt, vergrößern.

Dieser Uebelstand findet sich in viel geringerem Maße in der **Trommelmaschine von Hefner-Alteneck** [1]). Dieselbe (Fig. 42) [2]) besteht aus einem hohlen Zylinder, der Trommel, der mit einer eisernen Achse versehen ist. Auf dem Mantel sind seiner Länge nach Induktionsdrähte gezogen, wodurch der Nachteil beseitigt wird, daß die Spuldrähte nur in einem kleinen Teil ihrer Länge Induktion erfahren. Die Achse ist ein aus schmiedeeisernen Tafeln zusammengesetzter Hohlzylinder, der von der Trommel konzentrisch umgeben ist und zwar so nahe, daß die Trommel fast den Mantel dieses Kernes bildet. An jeder Stelle der ganzen Trommellänge befindet sich links und rechts je ein Hufeisen, die ihre Schenkelenden gegeneinander wenden; diese sind ihrerseits oben und unten durch bogenförmige Eisenstücke miteinander verbunden. Alle Schenkel der Hufeisen sind von einem

[1]) Elektrot. Zeitschr. 1881, p. 162.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III. Braunschweig 1888—90.

einzigen Drahte umwunden, der mit dem Trommeldrahte in Verbindung steht.

Wenn daher durch Spuren von Magnetismus des Eisenkerns in dem Trommeldrahte elektrische Ströme induziert werden, so fließen

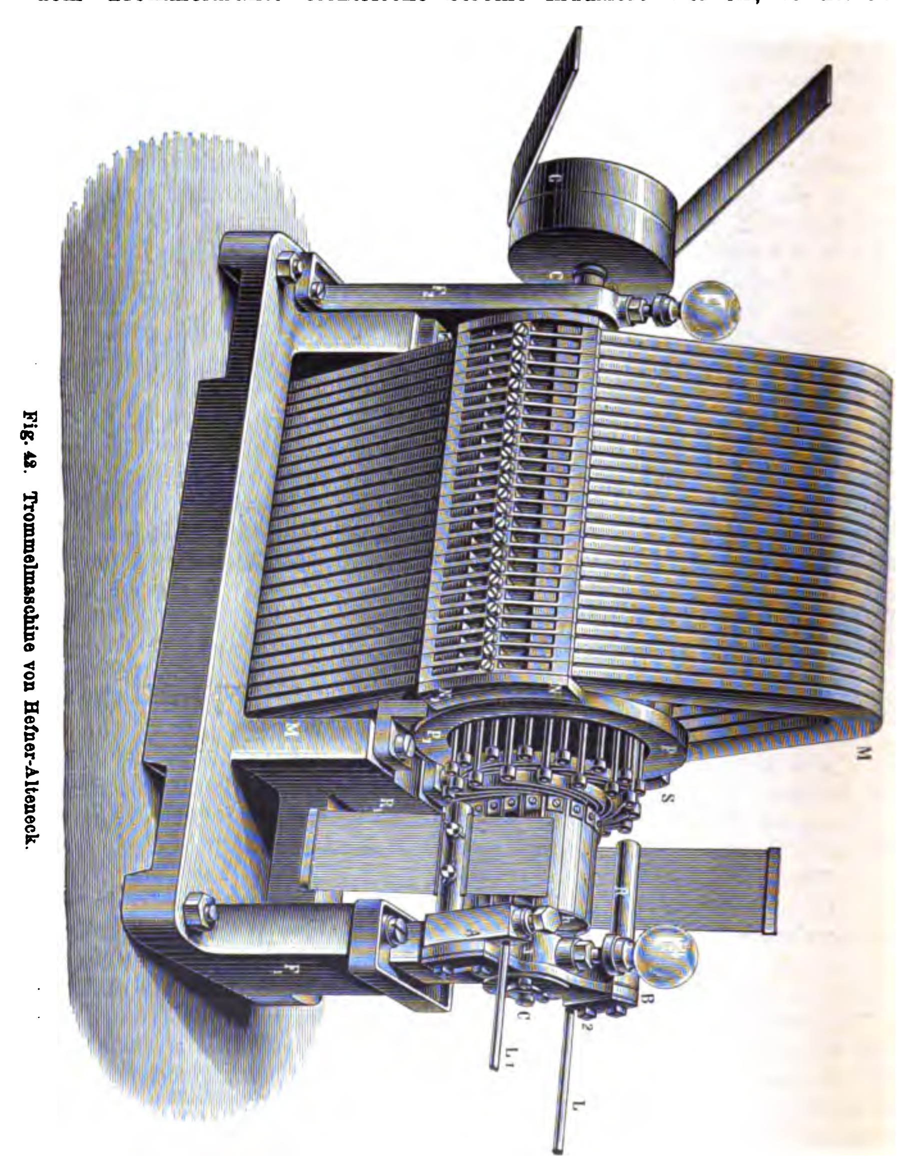


Fig. 43. Trommelmaschine von Hefner-Alteneck.

dieselben auch um die Hufeisenschenkel und wandeln diese in Elektromagnete um; diese verstärken durch Influenz den Magnetismus des Eisenkerns, wodurch wieder die Induktionsströme im Trommeldrahte intensiver werden, so daß nach dem dynamoelektrischen Prinzip die Elektromagnete und der Eisenkern immer stärker magnetisch und die Induktionsströme in den Drähten immer intensiver werden.

Die Bewicklung der Elektromagnete ist so eingerichtet, daß die oberen Schenkelenden der Hufeisen Nordpole, die unteren Südpole enthalten; da nun die Eisenbogen immer gleichnamige Pole verbinden, so sind die oberen Bogen überall besonders stark nordmagnetisch und die unteren ebenso stark südmagnetisch, und durch Influenz wird in den benachbarten weiten Oberflächenteilen des Kerns ebenfalls starker Magnetismus erregt.

Die Längswicklung der Trommel und ihre und ihrer Drähte nahe Umschließung durch große Magnetpolflächen auf ihrer ganzen Länge sind die Ursachen für die große Wirkung der Maschine.

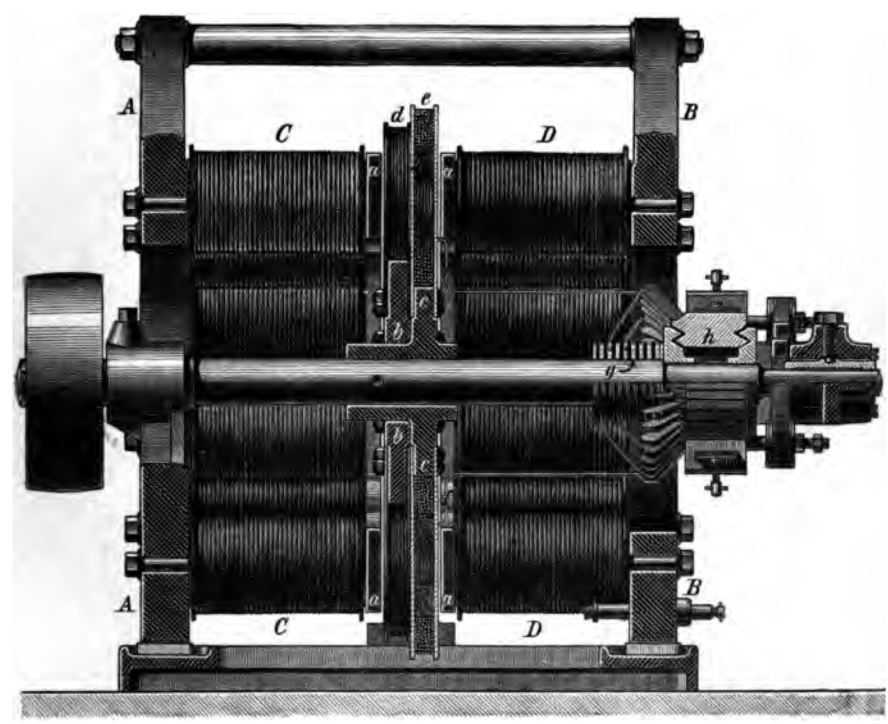


Fig. 43. Gleichstrommaschine von Hefner-Alteneck.

Fig. 43 [1]) zeigt, teilweise im Schnitt, teilweise in Ansicht die 1881 konstruierte Gleichstrommaschine von Hefner-Alteneck [2]). Dieselbe enthält in den Armaturspulen kein Eisen, so daß in der ganzen Maschine kein magnetischer Polwechsel eintreten kann, weshalb auch keine als Wärme auftretenden Kraftverluste vorhanden sind. Von der Wildeschen Maschine, der sie äußerlich ähnelt, und der Wechselstrommaschine von Siemens & Halske (s. u.), aus der sie hervorgegangen ist, unterscheidet sie sich noch dadurch, daß die Zahl der rotierenden Spulen der Zahl der magnetischen Felder nicht gleich ist.

Auf der Grundplatte sind zwei eiserne Ständer AA, BB befestigt; jeder derselben trägt an seiner inneren, dem gegenüberliegenden Ständer

---

[1]) Aus Kittler, Elektrotechnik.
[2]) Elektrot. Zeitschr. 1881, p. 163.

zugekehrten Seite eine gerade Anzahl Elektromagnete CC bezw. DD, deren einander zugewendete Polenden in passend geformte Verbreiterungen aa auslaufen. Die Polarität dieser Elektromagnete ist so gewählt, daß jeder einzelne die entgegengesetzte Polarität sowohl von dem ihm zugekehrten gegenüberliegenden als auch von den beiden in der gleichen Ebene rechts und links von ihm befindlichen Polflächen besitzt. Es entstehen bei dieser Anordnung zwischen den Polflächen

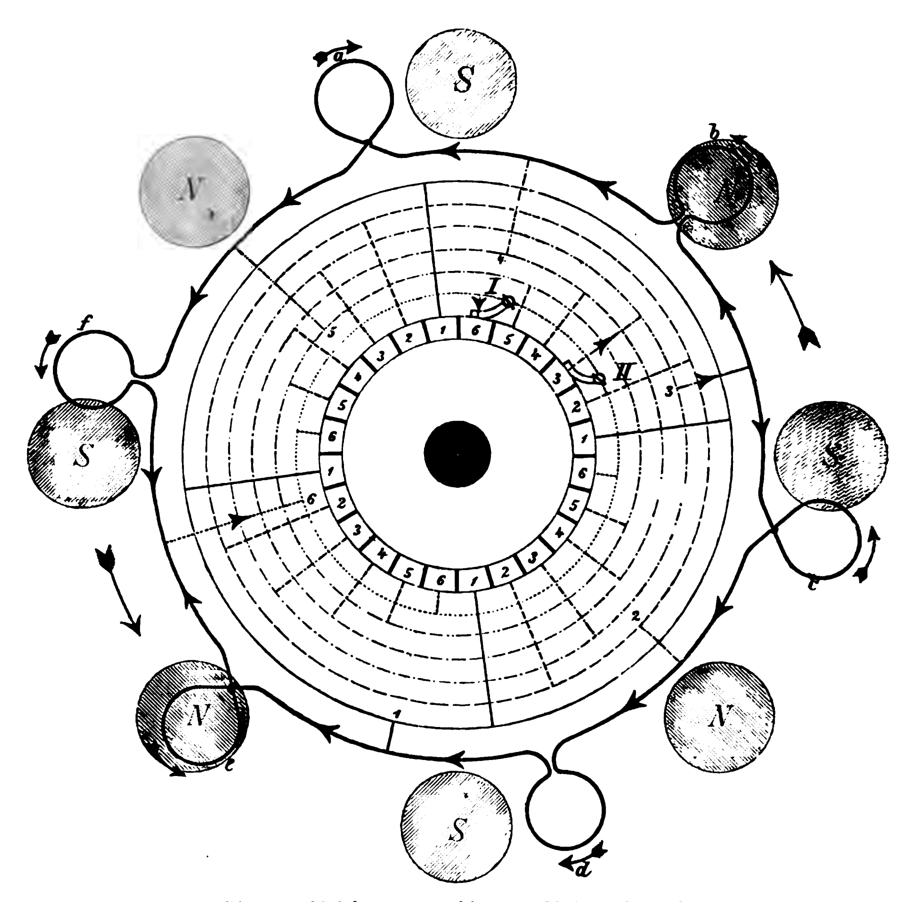


Fig. 44. Gleichstrommaschine von Hefner-Alteneck.
Verbindung der Armaturspulen unter sich und mit dem Kommutator.

der sich paarweise gegenüberstehenden Elektromagnete **magnetische Felder**, deren jedes die entgegengesetzte Polarität der beiden ihm zunächst liegenden Felder besitzt.

Durch diese magnetischen Felder bewegen sich flache, auf Holzkerne gewickelte Spulen e, welche vermittels der Nabe cc im Kreise herum mit der Rotationsachse so verbunden sind, daß sie in einer zu derselben senkrechten Ebene liegen und den Raum zwischen den magnetischen Feldern möglichst ausnutzen. Da mit Rücksicht auf die verschiedene Zahl von Spulen und Feldern die letzteren in anderem

Abstande stehen als die rotierenden Spulen, so kommen von diesen immer nur zwei einander diametral gegenüberliegende gleichzeitig gänzlich in die betreffenden magnetischen Felder zu liegen, während sich zur selben Zeit die übrigen Spulen noch in einem größeren oder kleineren Abstande von den ihnen gerade benachbarten magnetischen Feldern befinden. Die induzierten Stromimpulse werden also bei der Drehung der Armatur in den verschiedenen Spulen nicht gleichzeitig ihre größte Stärke erreichen, sondern in aufeinander folgenden Spulen in nacheinander folgenden Zeiten. Es handelt sich nun darum, alle diese Stromimpulse verschiedener Stärke zu einem kontinuierlich ver-

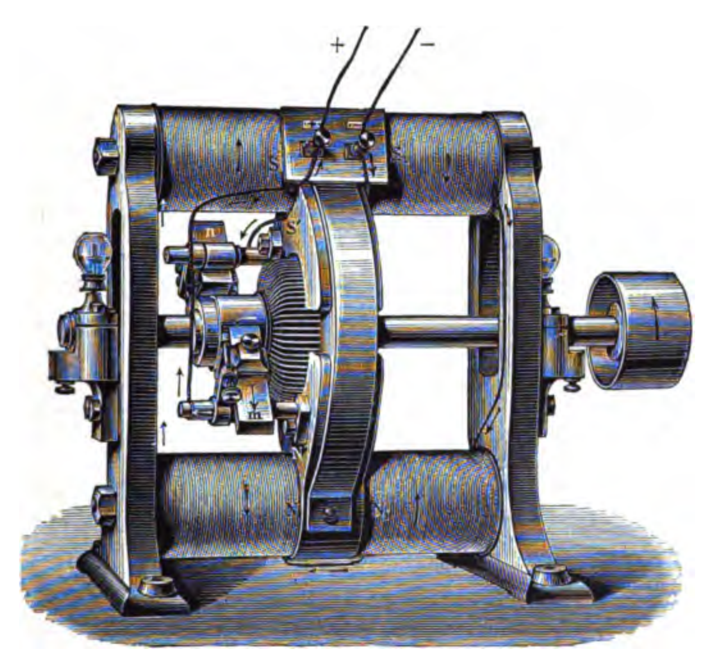


Fig. 45. Schuckerts Flachringmaschine.

laufenden Strome zu sammeln und zwar so, daß nie eine Gegeneinanderwirkung und Aufhebung einzelner Stromimpulse stattfindet.

Fig. 44 (l. c.) zeigt die Verbindungsweise von 6 zwischen 8 Feldern entgegengesetzter Polarität rotierenden Armaturspulen unter sich und mit dem Kommutator; die einzelnen Felder der Maschine sind nur in richtiger Winkelstellung zueinander, sonst aber, des besseren Verständnisses wegen, aus ihrer wirklichen Lage verschoben angedeutet.

Es ist aus der Abbildung ersichtlich, daß je zwei einander diametral gegenüberstehende Spulen in Bezug auf gleich polarisierte Polflächen gleichgelegen sind, sowie daß die Enden der einzelnen Spulen so miteinander verbunden sind, daß der auf allen Spulen befindliche Draht eine in sich geschlossene Leitung bildet. Denkt man sich nun die Armatur der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt gedreht, so verlaufen die induzierten elektromotorischen Kräfte in den aufeinander folgenden Spulen in dem Sinne, wie es die an den Spulen selbst angebrachten

Pfeile andeuten. In derselben Weise, wie die Spulen untereinander verbunden sind, vereinigen sich im geschlossenen Drahtringe die elektromotorischen Kräfte so, daß man die ganze Armatur durch eine die Achse schneidende Gerade in zwei Hälften zerlegen kann, die in entgegengesetztem Sinne vom Strome durchflossen werden, während in jeder Hälfte die Stromimpulse sich addieren. In der Figur trifft diese Halbierungslinie zwischen die Spulen bc und ef.

Auf der Achse der Maschine ist der Kommutator aus 24 untereinander und von der Achse isolierten Segmenten angebracht, welche in 6 Gruppen so angeordnet sind, daß jede Gruppe 4 Lamellen (1, 1, 1, 1; 2, 2, 2, 2 etc.) enthält, die um je 5 dazwischen liegende, anderen Gruppen angehörende Segmente voneinander entfernt sind. Die Verbindung der zu einer Gruppe zählenden 4 Segmente geschieht mittels der isoliert auf der Achse aufliegenden Ringe g, die mit den gleichen Ziffern 1—6 bezeichnet sind, wie die zur entsprechenden Gruppe gehörigen Lamellen. Ring 1 ist demnach mit 4 Segmenten 1, Ring 6 mit den 4 Segmenten 6 verbunden; endlich ist jeder der 6 Ringe an je einen der 6 Verbindungsdrähte zweier benachbarten Spulen angeschlossen, so daß jeder Verbindungsstelle 4 Lamellen des Kommutators entsprechen.

Läßt man z. B. auf den Segmenten 6 und 3 die beiden mit dem äußeren Stromkreise in Verbindung stehenden Bürsten I und II schleifen, so kann man den Verlauf des Stromes leicht verfolgen: von der Bürste II in den Ring 3 und nun teils über b, a, f, teils über c, d, e nach 6, Bürste I und durch den äußeren Stromkreis nach Bürste II zurück.

In derselben Weise findet man für jede andere Stellung der rotierenden Teile, daß die erwähnte Halbierungslinie durch die beiden Punkte des inneren Schließungskreises geht, welche mit den Kommutatorteilen, auf denen im gleichen Momente die betreffenden Schleiffedern stehen, in Verbindung sind.

Als Modifikation der Grammeschen Maschine ist die „**Flachringmaschine**“ anzusehen. Denkt man sich den Grammeschen Ring in der Richtung der Achse zusammengedrückt und den breiten Seitenflächen Magnetpole gegenübergestellt, so erhält man den Flachring, der in der Schuckertschen Maschine ausgebildet ist, von der Fig. 45 [1]) ein Bild gibt.

Alle elektrischen Maschinen kann man nun einteilen nach der Einrichtung des Ankers (des Induktors, der Armatur), d. h. der in einem magnetischen Felde, also zwischen den Polen eines Magneten, bewegten, geschlossenen Drahtwicklung, in welcher die Ströme induziert werden, in Ringmaschinen, Trommelmaschinen und Spulmaschinen, je nachdem ihnen die Grammesche bezw. Schuckertsche oder Hefner-Alteneckсsche Konstruktion zu Grunde liegen oder Spulen — mit oder ohne Eisenkern — im magnetischen Felde rotieren.

Benutzt man zur Einteilung den induzierenden Magneten, so unterscheidet man magnetelektrische und dynamoelektrische (Dynamo-) Maschinen; erstere haben Stahlmagnete, letztere Elektromagnete.

Die Dynamos teilt man zunächst in zwei große Gruppen: in

---

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Gleichstrommaschinen, die für elektrochemische Zwecke fast allein in Betracht kommen, und **Wechselstrommaschinen**. Bei den ersteren haben je zwei aufeinander folgende, im Anker auftretende Stromimpulse die gleiche, bei letzteren entgegengesetzte Richtung.

Bezüglich der Wicklung unterscheidet man Hauptstrom-, Nebenstrom- und Kompoundmaschinen.

Bei den Hauptstrommaschinen geht der im Anker produzierte Strom zunächst um die Elektromagnete, dann durch den äußeren Stromkreis und zurück zum Anker. (Fig. 46.)

Bei den Nebenschlußmaschinen wird der im Anker auftretende Strom geteilt: der kleinere Teil läuft um die Elektromagnete, der größere durch den äußeren Stromkreis. (Fig. 47.) Dieselben werden vorzugsweise für Glühlicht, sowie für elektrochemische Arbeiten angewendet, da bei ihnen eine Stromumkehr im äußeren Stromkreise infolge von Polarisation verhütet wird.

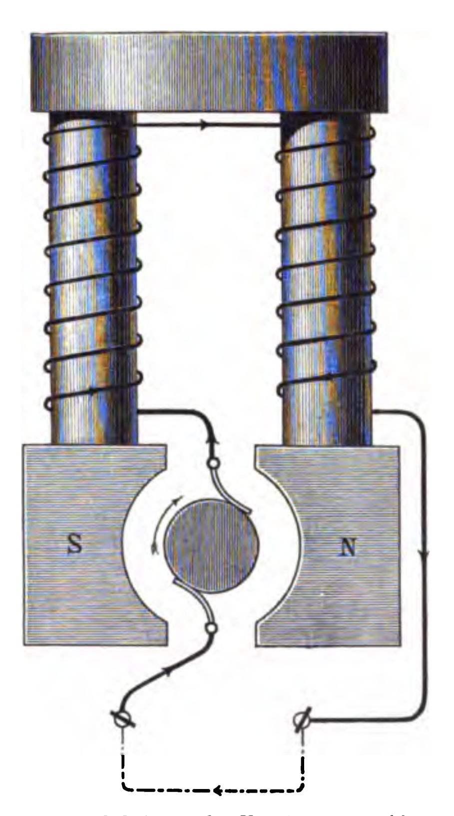


Fig. 46. Schaltung der Hauptstrommaschine.

Durch eine kombinierte Bewicklung (Fig. 48) der Elektromagnete kann man eine von den Aenderungen des äußeren Widerstandes fast unabhängige Potentialdifferenz zwischen den Klemmen der Maschine, welche als Klemmspannung bezeichnet wird, erzielen. Solche Maschinen heißen Kompoundmaschinen.

Eine besondere Art der Wechselstrommaschine ist die **Drehstrom- oder Mehrphasenmaschine**. Dieselbe ist, fußend auf Experimentaluntersuchungen von Marcel Deprez, Gramme, Ferrari, Bradley und Tesla, von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin durch ihren Chefelektriker Dolivo von Dobrowolski ausgebildet worden und hat als Dreiphasenmaschine ihren ersten großen Triumph gelegentlich des gelungenen Experimentes der elektrischen Kraftübertragung von Lauffen nach Frankfurt a. M. gefeiert. Der Drehstrom ist seither in sehr viele großen Fabriken eingezogen; sein Prinzip sei daher kurz erläutert. Bei der Besprechung des Grammeschen Ringes (S. 49) erkannten wir als das Wesen des Wechselstromes, daß derselbe von 0 anschwellend sich zu einem Maximum steigert, um darauf abzuschwellen, auf 0 zu sinken und nun in entgegengesetzter Richtung bis zu einem Maximum anzusteigen, darauf bis zu 0 abzuschwellen u. s. w.; der Wechselstrom bildet so Wellen mit Bergen und Tälern. Sendet man nun durch einen Draht zwei (oder mehr) Wechselströme, so kann

man sich vorstellen, daß dieselben bei gleicher Periode nicht gleichzeitig ihre maximalen Werte erreichen, demgemäß auch nicht gleichzeitig durch 0 hindurchgehen und ihre Richtung ändern. Die Wechselströme können „**verschiedene Phasen**" haben. Ein System von mehreren Wechselströmen mit verschiedenen Phasen heißt „Mehrphasenstrom". Wir erhalten z. B. Dreiphasenstrom in folgender Weise. Bringt man auf dem Umfange eines Grammeringes an drei Punkten, die gegeneinander um 120° versetzt sind, 3 Schleifkontakte an, so wird bei

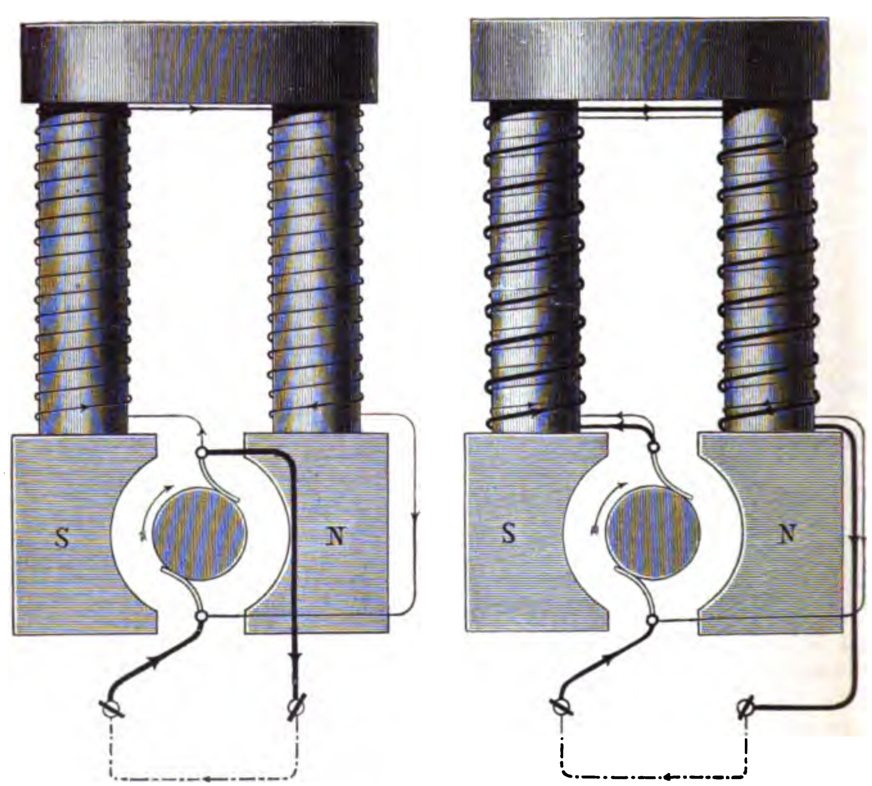


Fig. 47. Schaltung der Nebenschlussmaschine. Fig. 48. Schaltung der Kompoundmaschine.

seiner Rotation im magnetischen Felde in jedem Drittel desselben ein Wechselstrom entstehen. Da nun die 3 Ringteile nach einander die magnetischen Pole passieren, so wird auch das Entstehen der Wechselströme und der Verlauf derselben in ihnen zeitlich und zwar um je $^1/_3$ der Dauer der Drehung verschieden sein. Führt man von den 3 Schleifkontakten die Ströme durch 3 Leitungen ab, so kann man sie getrennt als einfache Wechselströme oder verkettet als Dreiphasenstrom ausnutzen. Die Verkettung ist dabei entweder eine offene oder Sternschaltung (Fig. 49) oder eine geschlossene Dreieck- oder Ringschaltung (Fig. 50). Es gilt dabei folgende Beziehung: eine Maschine, die in Dreieckschaltung z. B. 1 Amp. und 1,732 Volt liefert, gibt in Sternschaltung 1,732 Amp. und 1 Volt.

Die Mehrphasenströme haben nun eine auf ihrem Phasenunterschied beruhende wichtige Eigenschaft, welche die Heranziehung von Wechselströmen zur Leistung mechanischer Arbeit gestatten. In Fig. 51 [1]) seien A A′ und B B′ zwei um 90° gegeneinander verstellte, vor den Polen eines Hufeisenmagnets rotierende Rollenpaare, welche so Wechsel-

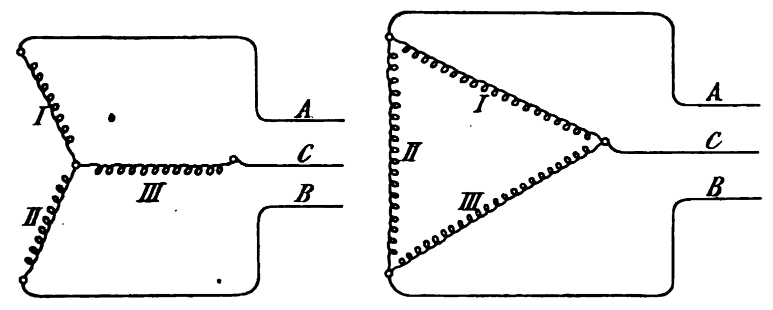


Fig. 49. Offene oder Sternschaltung. Fig. 50. Geschlossene oder Ringschaltung.

ströme von 90° Phasenunterschied liefern. Von den Enden des einen Rollenpaares A führen die Drähte $\alpha\alpha'$ nach den Stellen a a′ eines feststehenden Ringes von weichem Eisen und von den Enden $\beta\beta'$ des anderen Rollenpaares zu den um 90° von a a′ abstehenden Stellen b b′ des Eisenringes. Wenn nun die Wechselströme in den beiden Leitungen fließen, so hat vermöge des Phasenunterschiedes der eine (b b′) in demselben Moment die größte Stärke, in dem der andere (a a′) durch 0 hindurchgeht. Der Eisenring wird durch den Strom in b b′ so magnetisiert, daß bei N und S der Nord- und Südpol liegen; eine Magnetnadel nimmt also die Stellung des Pfeiles an. Drehen sich nun die Strom erzeugenden Rollen, dann erreichen die Ströme um

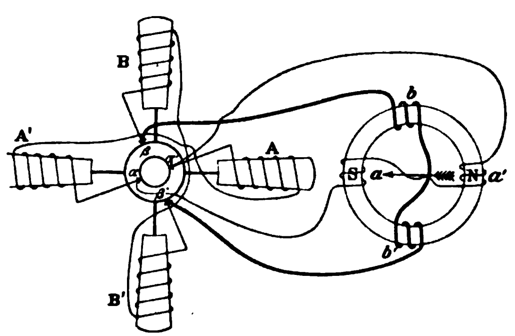


Fig. 51. Die Entstehung von Drehstrom.

a a′ und um b b′ der Reihe nach, aber nicht gleichzeitig, ein Maximum, werden dann zu 0, und dadurch verschieben sich gleichzeitig auch die Pole des Ringes. Diesen aber folgt die Magnetnadel im Innern des Ringes, die daher in fortlaufende Drehung kommen muß, die so lange andauert, als die Ströme fließen. Die Magnetnadel kann aber durch

[1]) Aus Grätz, Die Elektrizität und ihre Anwendung. Stuttgart 1895.

ein Stück Eisen ersetzt werden, welches durch magnetische Induktion magnetisch wird und sich dann ebenso dreht wie die Nadel; aber auch jedes andere unmagnetische Metall wird in Drehung versetzt, weil in demselben die Foucaultschen Ströme erzeugt werden, welche, bezw. ihre Träger, von dem wandernden Pole angezogen werden. So wird der Mehrphasenstrom zum „Drehstrom".

Seine günstigste Ausnutzung hat der Mehrphasenstrom in der Dreiphasenmaschine gefunden. Diese versieht man nun nicht, wie oben in dem angezogenen Beispiel, nur mit drei, sondern mit einer größeren Anzahl erregender Pole und dementsprechend der dreifachen Anzahl Erregungsspulen, von denen die zugehörigen miteinander verbunden sind, so daß drei Erregungsstrecken entstehen.

Da so — im Gegensatz zur gewöhnlichen Wechselstrommaschine — der ganze Umfang des Ankers mit aktiven Windungen bedeckt werden kann, gibt die Drehstrommaschine einen kontinuierlichen, praktisch konstanten Strom, ganz analog dem Gleichstrom.

Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom.

Die Wechselstrommaschine ist der Gleichstrommaschine in vieler Beziehung überlegen; ihr besonderer Vorzug besteht darin, daß durch den Fortfall schleifender Kollektorkontakte ein funkenloser Betrieb erzielt wird, wodurch die sichere Isolierung erleichtert wird. Man kann aus diesem Grunde Wechselstrommaschinen von viel höherer Spannung bauen, als dies bei Gleichstrommaschinen möglich ist. Für Kraftstationen, welche die elektrische Energie an verschiedene Betriebe verteilen, wie z. B. in Rheinfelden, in Niagara Falls, sind daher nur Wechselstrom- bezw. Drehstrommaschinen am Platze. Nun lassen sich aber elektrolytische Arbeiten nur mit gleichgerichteten Strömen ausführen; die Benutzung von Wechselstrom setzt demgemäß dessen Transformierung in Gleichstrom voraus. Diese läßt sich dadurch herbeiführen, daß man den Wechselstrom in einen Wechselstrommotor hineinschickt, auf dessen Achse gleichzeitig ein Gleichstromdynamo mitläuft, von dessen Bürsten man dann Gleichstrom erhält. Indem man den Anker der Gleichstrommaschine so wickelt, daß er bei der gleichen Tourenzahl eine geringere elektromotorische Kraft liefert, als sie der Wechselstrommotor empfängt, transformiert man gleichzeitig den hochgespannten Wechselstrom in Gleichstrom von beliebig niederer Spannung.

Selbstverständlich kann man auch umgekehrt durch geeignete Ankerwicklung Maschinenstrom von niederer auf höhere Spannung hinauftransformieren; man macht davon neuerdings bei Fernleitungen sogar mit Vorliebe Gebrauch, weil Dynamos mit niederer Spannung viel billiger und sicherer gebaut werden können als solche mit hoher Voltzahl.

Die Transformierung von Wechselstrom in Gleichstrom mit möglichst geringem Energieverlust ausführen zu können, ist selbstverständlich von größter Wichtigkeit. Deshalb ist das Problem auch in verschiedener Weise zu lösen versucht worden.

Pollak ist durch folgende Ueberlegung zur Konstruktion eines

„Gleichrichters“ gelangt[1]). Ein Gleichstromdynamo erzeugt eigentlich Wechselstrom, der durch den Kollektor als in einer Richtung fließender Strom an die Bürsten abgegeben wird. Nimmt man der Einfachheit halber einen Dynamo mit H-Armatur und einer Spule und verbindet die beiden Drahtenden mit zwei Schleifringen, so erhält man einen Wechselstrom. Würde man nun die Achse der Dynamomaschine sehr lang machen, die zwei Schleifringe mittels zweier feststehender Drähte mit zwei anderen, die am Ende der Achse angebracht sind, verbinden und diese wieder mit dem Kommutator resp. Kollektor, so würde man, da sich derselbe mit der Armatur zugleich bewegt, an den Bürsten einen in einer Richtung fließenden Strom erhalten.

Dasselbe wird auch eintreten, wenn man die Achse durchschneidet, aber dafür sorgt, daß sich der Kommutator mit der Armatur genau gleich, also synchronisch bewegt; man braucht dann nur die Maschine durch zwei feststehende Drähte mit dem Kommutator zu verbinden, um den Wechselstrom als gleichgerichteten Strom zu erhalten, dessen Impulse der Breite der Kommutatorlamellen entsprechend lang würden.

Der aus dieser Ueberlegung hervorgegangene Gleichrichter besteht aus einem kleinen synchronen Wechselstrommotor, auf dessen verlängerter Achse sich ein Kommutator befindet. Dieser besteht aus zwei Schleifringen, mit denen die durch große Zwischenräume getrennten Lamellen abwechselnd verbunden sind, indem sie zugleich von der Achse und voneinander isoliert sind. Zur Zuführung des Wechselstroms dienen Bürsten, die sich an die Schleifringe anlegen, wogegen zur Abnahme des gleichgerichteten Stromes vier Bürstenreihen vorgesehen sind. Die Bürsten sind um die Achse drehbar angeordnet; es können entweder alle zugleich oder je zwei Reihen verschoben werden; je zwei Reihen sind elektrisch zusammen verbunden und zwar die erste mit der dritten und die zweite mit der vierten.

Der Wechselstrommotor, der nur den Kommutator in Drehung zu erhalten und die Reibung zu überwinden hat, ist verhältnismäßig sehr klein; in Gang gesetzt und eingeschaltet, bewegt sich der Motor samt dem Kommutator synchron.

Leitet man nun einen Wechselstrom dem bewegten Kommutator zu, so bekommt man einen unterbrochenen pulsierenden Strom, dessen Abschnitte entsprechend der Lamellenbreite oder genauer der Zeitdauer des Kontaktes zwischen Bürsten und Lamellen lang werden. Die Zeitdauer des Kontaktes und damit die Länge der Stromimpulse kann durch das Verstellen der Bürsten vom gewöhnlichen pulsierenden Strome bis zu sehr kurzen Abschnitten reguliert werden.

Dieser Strom dient zur Elektrolyse wie zum Formieren und Laden von Akkumulatoren; zur letzteren Verwendung kann man nur bestimmte Abschnitte von dem pulsierenden Strome verwenden und muß die Bürsten so einstellen, daß der Kontakt immer in den Momenten aufgehoben wird, wenn der in die Akkumulatoren fließende Strom auf 0 gesunken ist, weil sonst Akkumulatorenstrom in den Transformator zurückfließen würde. Diese Stellung ist leicht daraus zu erkennen, daß die Funkenbildung beinahe ganz verschwindet.

[1]) Nach einem Vortrage von Pollak auf der zweiten Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. 1895. Zeitschr. für Elektrochemie 2, p. 133.

Die richtige Stellung für das Einschalten zeigt das mit den Klemmen der Batterie verbundene Voltmeter an; es gibt dann nämlich den größten Ausschlag.

Der Nutzeffekt des Gleichrichters ist ca. 96 %.

Einen anderen Weg beschreitet Nicola Tesla [1]).

Die Methode besteht in der Erzeugung von Gleichströmen aus Wechselströmen oder in der Gleichrichtung der Wellen eines Wechselstromes in der Weise, daß gleichgerichtete oder wesentlich gleichgerichtete Ströme entstehen, dadurch, daß in den Zweigen eines eine Wechselstromquelle enthaltenden Stromkreises entweder dauernd oder periodisch, durch elektrische, elektromagnetische oder magnetische Hilfsmittel Energieäußerungen oder, wie man sie nennen könnte, aktive Widerstände von entgegengesetzter elektrischer Natur entwickelt oder erzeugt werden, dabei werden die Ströme oder Stromwellen von entgegengesetztem Vorzeichen durch verschiedene Stromkreise geleitet, indem diejenigen des einen Zeichens über den einen Zweig und diejenigen des entgegengesetzten Zeichens über den anderen Zweig gehen.

Es sei hier nur der Fall eines in zwei Zweige geteilten Stromkreises betrachtet, da jede weitere Unterteilung nur eine Erweiterung des allgemeinen Prinzips ist.

Tesla teilt einen beliebigen, von einem Wechselstrome durchflossenen Stromkreis an irgend einem Punkte in zwei Zweige und schaltet in einem derselben irgend einen Apparat ein, durch welchen für die Wellen oder Stromimpulse des einen Zeichens eine elektromotorische Gegenkraft erzeugt wird; ebenso erhält der andere Zweig einen ähnlichen Apparat, welcher den Wellen des entgegengesetzten Zeichens entgegenwirkt. Geeignet dazu sind alle primären Batterien, Akkumulatoren oder Gleichstromdynamos.

Die den Hauptstrom bildenden Wellen oder Stromstöße entgegengesetzter Richtung haben ein natürliches Bestreben, sich zwischen den beiden Zweigen zu teilen; doch wegen der entgegengesetzten elektrischen Beschaffenheit oder Wirkung der beiden Zweige wird der eine einem Strome von bestimmter Richtung einen leichten Durchgang darbieten, während der andere dem Durchgange desselben Stromes einen verhältnismäßig hohen Widerstand entgegensetzt. Das Resultat ist, daß die Stromwellen des einen Zeichens teilweise oder ganz über den einen Zweig, die des entgegengesetzten Zeichens aber über den anderen Zweig gehen.

Man kann auf diese Weise aus einem Wechselstrome zwei oder mehr Gleichströme erhalten.

Fig. 52 [1]) stellt eine Methode zur Gleichrichtung der Wechselströme mit Hilfe von Vorrichtungen rein elektrischer Natur dar. A ist ein Wechselstromerzeuger und BB der von ihm ausgehende Haupt- oder Linienkreisstrom. An irgend einer gegebenen Stelle dieses Stromkreises, an welcher man Gleichstrom haben möchte, ist der Stromkreis B in die beiden Zweige C und D geteilt. In jedem dieser Zweige ist ein Stromerzeuger eingeschaltet, der, wie wir annehmen wollen, Gleichströme erzeugt. Die Richtung des so erzeugten Stromes ist in

[1]) Nicola Teslas Untersuchungen über Mehrphasenströme und über Wechselströme hoher Spannung und Frequenz; zusammengestellt von Th. C. Martin; deutsch von Maser. W. Knapp, Halle a. S. 1895, p. 419 und 420.

dem einen Zweige entgegengesetzt derjenigen des Stromes in dem anderen Zweige oder, wenn man sich denkt, daß die beiden Zweige einen geschlossenen Stromkreis bilden, so sind die Generatoren E und F in ihm hintereinander geschaltet, indem ein Generator in jedem Teil oder jeder Hälfte des Stromkreises liegt. Die elektromotorische Kraft der Stromquellen E und F kann ebenso groß oder größer oder kleiner als die elektromotorischen Kräfte in den Zweigen C und D oder zwischen den Punkten X und Y des Stromkreises B B sein.

Sind die elektromotorischen Kräfte gleich, so werden die Stromwellen des einen Vorzeichens in dem einen Zweige aufgehoben und in dem anderen verstärkt, in solchem Maße, daß sämtliche Wellen des

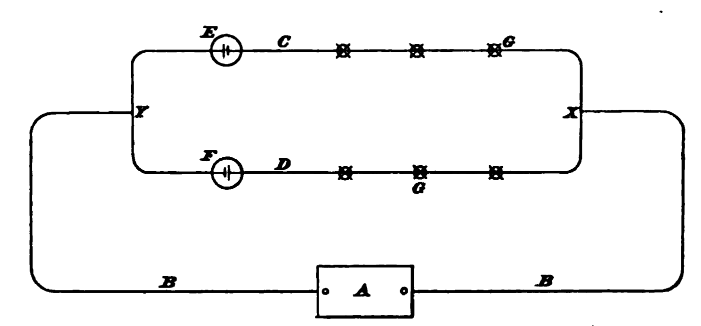


Fig. 52. Schema für die Gleichrichtung von Wechselströmen nach Tesla.

einen Zeichens über den einen Zweig, und sämtliche des entgegengesetzten Zeichens über den anderen Zweig gehen.

Ist die elektromotorische Kraft der Quellen E und F kleiner als die zwischen X und Y, so werden die Ströme in beiden Zweigen alternierende sein, jedoch werden die Wellen des einen Zeichens vorwiegen.

Man kann einen der Generatoren oder eine der Stromquellen E und F fortlassen, tut aber besser, wenn sie einen merklichen Widerstand darbieten, beide anzuwenden, da ein besserer Ausgleich dadurch in beiden Zweigen hervorgebracht wird.

Mit G sind in der Figur die Umwandlungs- oder anderen Apparate, die durch den Strom betätigt werden sollen, und die irgendwie in die Zweige C D eingeschaltet werden, bezeichnet. Auch hier ist wegen des guten Ausgleichs in beiden Zweigen Rücksicht auf Anzahl und Charakter der betreffenden Apparate zu nehmen.

Tesla hat noch eine Reihe anderer, namentlich elektromagnetischer Vorrichtungen zur Erzielung desselben Resultats ersonnen; doch würde deren Besprechung hier zu weit führen; darum muß auf das Originalwerk verwiesen werden.

Ein anderes elektrolytisches Verfahren zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom stammt von **L. Grätz**. Wenn man mit Anoden aus Aluminium einen Elektrolyten elektrolysiert, bei dem sich an der Anode Sauerstoff entwickelt, so findet eine große Schwächung des Stromes statt; dieselbe bleibt aus, wenn das Aluminium Kathode ist. Jede Zelle mit Aluminiumanode hält einer bestimmten, mit der Stromdichte wachsenden elektromotorischen Kraft das Gleichgewicht, und zwar bei sehr geringer Dichte einer solchen von 22 Volt, so daß

Ströme von geringer Spannung nicht durch die Zelle gehen. Die Ursache dieser Gegenkraft ist nicht die — nur etwa 1 Volt betragende — gewöhnliche Polarisation, sondern eine dielektrische Polarisation, die dadurch bedingt ist, daß eine Art Kondensatorwirkung zwischen Elektrode und Flüssigkeit besteht. Dieses Verhalten nun benutzt Grätz [1]) zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom. Schaltet man in den Stromkreis eines Wechselstromdynamos so viel Zellen mit je einer Aluminiumelektrode hintereinander ein, daß die Summe der Uebergangswiderstände größer ist als die Spannung des Wechselstroms, so werden die positiven Stromteile, in denen Aluminium Anode werden würde, gar nicht durchgelassen und nur die negativen Stromteile werden gewonnen. Die zweiten Elektroden jeder Zelle dürfen nicht aus Alumi-

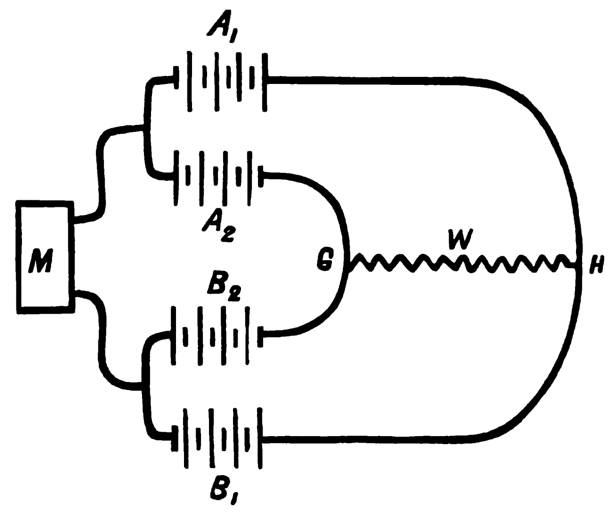


Fig. 53. Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom nach Grätz.

nium, können sonst aber aus jedem anderen Material wie z. B. Kohle bestehen. Schaltet man in demselben Stromkreis neben die erste Zellenreihe eine zweite, in der die Aluminiumelektroden die entgegengesetzte Stellung besitzen, so gehen durch sie nur die Stromteile hindurch, die durch die erste Zellenreihe zurückgehalten werden. Man erhält auf diese Weise die beiden Bestandteile des Wechselstroms als zwei Gleichströme, von denen jeder nur die halben Stromstärken führt. Bei geeigneter Anordnung von 4 Zellenreihen kann man auch die beiden Stromteile durch denselben Draht nach derselben Richtung senden, so daß der Wechselstrom vollständig in pulsierenden Gleichstrom verwandelt wird. Jedesmal, wenn der Strom durch eine Zelle hindurchgeht, wird durch eigentliche Polarisation etwa 1 Volt Spannung verloren; da die Spannung des durch die Zelle hindurchgehenden Stromes

[1]) L. Grätz, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 67 (1897); s. dazu Konrad Norden, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 159 u. 188. Nach A. Wilke (Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 211) ist das Prinzip bereits 1891 von Turner D. Bottome in Hoosick-Newyork angewendet worden.

25—30mal so groß ist, so arbeitet dieser elektrolytische Umwandler bei genügend großen Zellen mit nur etwa 1 % Energieverlust.

Unabhängig von Grätz haben die Akkumulatorenwerke von Pollak ein auf gleichem Prinzip beruhendes Verfahren zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom gefunden [1]. Der praktische Erfolg ist allerdings noch nicht befriedigend.

Zur Gleichrichtung von Wechselströmen eignet sich auch ein stromfreies Cu—H^2SO^4—Pt-Element, indem dasselbe den Durchgang kontinuierlicher Ströme von niederer elektromotorischer Kraft nur in einer Richtung erlaubt; es beruht diese gleichrichtende Wirkung auf der Erzeugung einer gegenelektromotorischen Kraft durch Polarisation, deren Intensität von der Richtung der zugeführten E.M.K. abhängt [2].

Ebenso sind Elemente Al—H^2SO^4—Pt und Cr—H^2SO^4(10 %)—Pt zur Gleichrichtung von Wechselströmen verwendbar [3].

---

[1] D.R.P. Nr. 92564 (1896).

[2] W. L. Hildburgh, Journ. amer. chem. soc. **28**, p. 300; Chem. Centr. 1900, II, p. 75.

[3] J. Livingston, R. Morgan u. W. A. Duff, daselbst **22**, p. 331; Chem. Centr. 1900, II, p. 362.

Sekundäre Stromquellen.

Akkumulatoren.

Der Entdeckung der galvanischen Batterie durch Volta folgte im Jahre 1801 die Beobachtung Gautherots, daß zwei in angesäuertes Wasser tauchende Elektroden, die mit der Voltaschen Säule verbunden waren, nach Aufhebung des Stromschlusses für kurze Zeit selbst Strom lieferten, wenn man sie durch einen Draht verband. Der deutsche Physiker Erman stellte fest, daß der positive Pol dieses Sekundärelementes an derjenigen Elektrode liegt, welche mit dem gleichen Pole der Säule verbunden gewesen war. Im Jahre 1802 sehen wir bereits Ritter mit einer „Sekundärbatterie" arbeiten. Dieselbe bestand aus Platten von einerlei Metall (zuerst aus Kupfer) und dazwischen gelegten salzwassergetränkten Tuchscheiben und wurde durch eine Voltasche Säule „geladen". Diese Batterie bezeichnete Ritter als „Ladungssäule"; er wies nach, daß dieselbe alle Reaktionen hervorrief, die an der Voltaschen Säule bekannt waren.

Beim Studium elektrolytischer Vorgänge mit Bleielektroden fand Nobili 1826, daß die Bleianode sich während der Elektrolyse mit einer Schicht von Bleisuperoxyd bedeckte, und Schönbein stellte 1837 die Anwendbarkeit solcher Platten für Stromerzeugung fest.

Bereits im Jahre 1805 hatte Volta darauf hingewiesen, daß diese auffälligen Erscheinungen mit der „Polarisation" in den Elementen zusammenhängen und beide auf die Zersetzung des Wassers durch den Strom und die Anhäufung des einen bezw. beider Gase an den Elektroden zurückgeführt werden müßten. Während der Streit der Meinungen über diese Frage noch wogte, konstruierte 1839 Grove seine „Gasbatterie" (Fig. 54)[1], die auf dem bei der Polarisation auftretenden Vorgange beruhte. Sie bestand aus einer großen, dreihalsigen Woulffschen Flasche, deren mittlerer Hals durch einen Stopfen verschließbar war, während die seitlichen, mittels durchbohrter Stopfen eingesetzt, lange, oben geschlossene Glasröhren trugen, deren unteres, offenes Ende bis etwa zur halben Höhe der Flasche hinabreichte. Jede Glasröhre trug fast in ihrer ganzen Länge ein an einem eingeschmolzenen Platindrahte hängendes Platinblech. Wurde nun in diesem Apparate mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch eine Voltasche Säule

---

[1]) Aus Wallentin, Modern. Elektr. Stuttgart 1892.

zersetzt, so füllte sich das mit dem positiven Pole derselben verbundene Rohr mit Sauerstoff und das andere mit Wasserstoff, so daß die Platinbleche von diesen Gasen ganz eingehüllt und mit „Lufthäuten" überzogen waren. Entfernte man nun die Verbindung mit der Voltasäule, so konnte man mit der so erzeugten „Gasbatterie" einen Strom erzeugen, wobei die Gase allmählich verbraucht wurden und das Flüssigkeitsniveau in jeder Röhre entsprechend stieg.

Diese Grovesche Gasbatterie ist der erste Akkumulator; freilich war derselbe für die Praxis nicht zu gebrauchen, da er gar zu schnell entladen wurde.

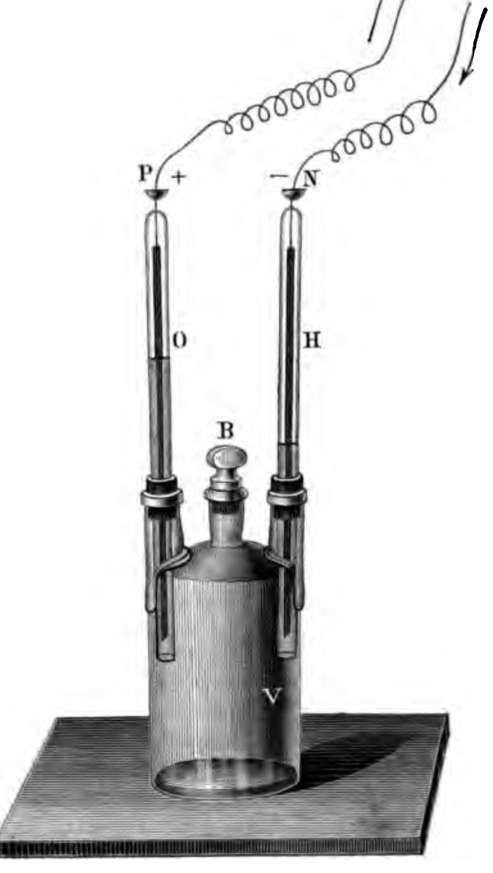


Fig. 54. Groves Gasbatterie.

In abgeänderter und vergrößerter Form ist die Grovesche Gasbatterie von Mond und Langer konstruiert. Die Batterie besteht aus einer Anzahl von rechteckigen Zellen, deren Langseiten durch zwei fein perforierte und mit Platinschwamm überzogene Platinbleche gebildet werden, während die beiden Schmalseiten, sowie der Boden aus isolierendem Materiale, wie Glas, Ebonit etc. bestehen; ausgefüllt sind die Zellen mit, mit verdünnter Schwefelsäure getränkter, Gipsmasse. Die einzelnen Zellen werden zur Batterie verbunden. Statt des elektrolytischen Sauerstoffs wird Luft, statt des ebenso erzeugten Wasserstoffs solcher aus Wassergas verwendet.

Die Schwächen dieser Batterie liegen einmal in der Anwendung des Platins, sodann in dem Umstande, daß schon geringe Mengen von Aethylen, das gar leicht in dem Wassergas-Wasserstoffe enthalten sein kann, die Batterie wirkungslos machen.

Neuerdings ist die Grovesche Gasbatterie dahin abgeändert worden, daß statt der Platinbleche Platinschwamm verwendet ward und die Gase durch großen Druck auf ein geringes Volumen gebracht wurden. Mit zunehmendem Druck steigert sich auch die Kapazität des Gaselements[1]).

Erwähnt seien noch E. Andreas' Versuche[2]), dem Groveschen

[1]) Cailletet u. Collardeau, Compt. rend. 1894, Nr. 20.
[2]) Zeitschr. f. Elektr. 3, p. 188 (1896).

Gaselemente eine brauchbare Form zu geben. Zu dem Zweck wurden auf ein Platindrahtnetz einige mit einem Elektrolyt getränkte Fließpapierscheiben und auf diese ein zweites Platindrahtnetz gelegt. Diese Kombination in geeigneter Weise zwischen Leuchtgas und Luft, H und O, H und Cl gebracht, lieferte ziemlich starke Ströme; so im letzten Falle bei 3 Atm. Druck 1 Amp. bei 1,5 V. Klemmenspannung. Die Kombination Cu^2Cl^2—$CuCl^2$—Cl bei Anwendung von Kohleelektroden gab 0,6 Amp., solange das Cu^2Cl^2 nicht völlig oxydiert war. Durch Einleiten von SO^2 ließ sich das Cu^2Cl^2 kontinuierlich regenerieren, während Cl durch eingepreßte Luft vorteilhaft ersetzt werden konnte. Die Endprodukte dieser Kombination, H^2SO^4 gemischt mit HCl und CuOCl, machen diese sonst technisch brauchbare Form unrentabel. Bessere Aussichten ergab die Anwendung von zwei Kohlerohren als Elektroden in verdünnter H^2SO^4, wobei durch ein Rohr SO^2, durch das andere Cl gepreßt wurde; die Kombination ergab 0,5 V. Klemmenspannung bei 1 Ohm Widerstand; Endprodukt HCl und H^2SO^4. Verf. hofft, mit Luft statt Cl Elektrizität und H^2SO^4 in direkt technisch verwendbarer Form zu erhalten.

Einen erheblichen Fortschritt auf dem Gebiete der Sekundärelemente finden wir in den Arbeiten von Osann[1]) aus dem Jahre 1854 gelegentlich seiner Studien über Gasketten und Polarisation. Er unterwirft verschiedene Metallsalzlösungen zwischen Platinblechen der Elektrolyse und sieht, daß dadurch die positiven Elektroden sich mit Ueberzügen von Blei- bezw. Nickel- bezw. Silbersuperoxyd bedecken, während die negativen Bleche Metallablagerungen von Blei, Zink, Zinn oder Silber aufweisen. Verbindet er darauf die überzogenen Platinbleche nach Loslösung von der Voltasäule durch einen Draht, so erhält er einen Strom, während die Ueberzüge wieder verschwinden. Hinsichtlich der Zeit, welche nötig ist, den elektrischen Zustand der Platinbleche wieder aufzuheben, findet Osann, daß die Depolarisation derselben am schnellsten statthat, wenn sich nur Gas an ihnen entwickelt hatte. Mehr Zeit bedurften die Platinbleche, welche sich in einer Auflösung von Zinksulfat befunden hatten; dieselben verloren bei dem ersten Stromschluß die Eigenschaft, verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen, wohingegen sie Salzsäure noch zerlegten; beim zweiten Stromschluß verloren sie aber auch diese Eigenschaft.

Am meisten Zeit zur Depolarisation erforderten die mit Blei und Bleisuperoxyd überzogenen Bleche: es mußten mehrere Schließungen hintereinander vorgenommen werden, um dieselben ganz zu entladen.

Osann führte auch die sehr bemerkenswerte Verbesserung der Gassäule ein, die Platinbleche mit Platinschwamm zu überziehen; wird eine Flüssigkeit zwischen solchen Elektroden zersetzt, so daß sich an ihnen die Bestandteile des Wassers entwickeln, so werden diese von jenen in ihren Poren aufgenommen, so daß das eine Blech Wasserstoff, das andere Sauerstoff enthält, wobei beide Bleche sich nun in elektrischer Beziehung umgekehrt wie früher verhalten müssen. Mit dem Eindringen der Gase in die Poren geht zugleich in ihnen auch eine qualitative Aenderung vor: der Sauerstoff geht in die Modifikation des Ozons, das sich wie ein Superoxyd verhält, über, und der Wasser-

[1]) Verhandl. der Würzburg. phys.-med. Gesellsch. 5, p. 71.

stoff in die eines leicht oxydierbaren Metalls. Beide zusammen müssen mit einer leitenden Flüssigkeit eine stark wirkende Kette geben (s. a. vor. Seite).

Die Osannschen Sekundärelemente stellen im Prinzip bereits unsere heutigen Akkumulatoren vor. Ihre weitere Verbesserung führte zum

Bleiakkumulator.

Schon 1854 hatte Sinsteden vorgeschlagen, statt der Platinbleche Bleiplatten zu Sekundärelementen anzuwenden; dieser Gedanke wurde von Gaston Planté, auf Anregung Jacobis [1]), in die Praxis übersetzt und führte 1860 zum ersten Bleiakkumulator: zwei gleich große Bleibleche wurden mit einer Zwischenlage von Tuch aufeinander gelegt und dann über einen Holzkern zu einem Zylinder zusammengerollt; zur Ableitung des Stromes war an jeder Platte ein Bleistreifen gelötet. Ein solches Plattenpaar wurde in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Gefäß gestellt und mit einer Bunsenbatterie verbunden (Fig. 55) [2]). Wurde nach einiger Zeit das Plattenpaar von der Batterie getrennt, so konnte es einen ziemlich kräftigen, gewisse Zeit andauernden Strom erzeugen und gestattete auch, die Ladung einige Zeit aufzubewahren.



Fig. 55. Der erste Bleisammler.

Die Vorgänge, welche sich während des Ladens und Entladens im Elemente abspielen, waren dieselben, wie sie Osann bei Platinplatten in Bleilösungen beobachtet hatte: beim Laden bedeckt sich das positive Bleiblech mit einer Schicht Bleisuperoxyd, das negative mit Bleischwamm; beim Entladen werden diese unter Abgabe von Elektrizität in Bleisulfat verwandelt. Oder anders ausgedrückt: beim Laden wird elektrische Energie in chemische, die man aufbewahren kann, und beim Entladen diese in elektrische verwandelt.

Da die beim Laden des Bleielementes sich an den Bleielektroden absetzenden Schichten nur dünn sind, so ist natürlich die aus ihnen zu erzielende Strommenge gering. Planté machte nun die wichtige Beobachtung, daß sich die Superoxyd- und die Schwammschicht erheblich verstärken lassen, wenn man Ladung und Entladung häufig aufeinander folgen läßt. Der Grund dafür ergibt sich aus folgender Betrachtung: Die in verdünnter Schwefelsäure stehenden Bleiplatten überziehen sich mit Häuten von Bleisulfat, welches durch den galvanischen Strom unter Bildung von Bleisuperoxyd und Bleischwamm zerlegt wird; bei der Entladung des so entstandenen Sekundärelementes

[1]) Polyt. Journ. 210, 348.
[2]) Aus Wallentin, Moderne Elektrizitätslehre. Enke, Stuttgart 1892.

wird. wiederum Bleisulfat zurückgebildet, aber in aufgelockerter Form, so daß die Schwefelsäure durch diese hindurch auf die Oberfläche der massiven Bleiplatte wirken und diese mit einer verstärkenden Sulfatschicht überziehen kann.

Planté verfuhr nun so, daß er das geladene Bleielement einige Zeit der Ruhe überließ, darauf entlud und wieder lud und in derselben Folge Ladung, Ruhe und Entladung mehrere Monate fortsetzte, dazwischen auch häufiger die Platten in umgekehrter Richtung lud — ein Prozeß, welchen er mit „Formierung" bezeichnete [1]). So gelangte er zu Elementen, welche ein ziemlich großes Quantum an elektrischer Energie aufzuspeichern vermochten.

Die lange Zeit, die zur Fertigstellung eines solchen Akkumulators nötig war, und die dadurch bedingten großen Kosten waren ein Hindernis für die Verbreitung der Plantéschen Sammler. Diese Schwierigkeit wurde durch Camille Faure dadurch aus dem Wege geräumt, daß derselbe auf die Bleiplatten Schichten eines Breies aus geeigneten Bleiverbindungen, gewöhnlich Mennige und verdünnter Schwefelsäure, aufstrich, die er zum Schutze gegen Abbröckeln und Abfallen mit elektrolytisch indifferenten, porösen Stoffen wie Filz überzog [2]). Dadurch gelang es, schon durch einmaliges Laden dicke Schichten von Bleisuperoxyd und Bleischwamm zu erhalten.

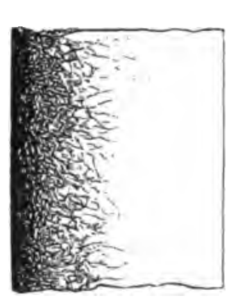


Fig. 56. Formierte Bleiplatte.

Der Fauresche Akkumulator bestand aus parallelen Bleiplatten, die dicht nebeneinander gesetzt und abwechselnd verbunden waren, so daß je eine Elektrode der einen Art zwischen zweien der andern stand, während an den beiden Enden eine positive und eine negative Platte sich befand.

Unbefriedigend war indessen das Haften der künstlichen Ueberzüge auf den Platten. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, änderte die „Electrical Power Storage Company", in deren Besitz der Faure-Akkumulator überging, nach Vorschlägen von Volckmar, Sellon und Faure die Form der Bleiplatten, indem sie ein gitterartiges Bleigerüst mit Bleischwamm ausfüllte, wodurch die „aktive" Masse sicher getragen und der den innern Widerstand des Elementes vermehrende Filzüberzug entbehrlich, gleichzeitig auch die elektrische Verbindung zwischen Masse und ableitendem Bleikörper erheblich verbessert wurde.

In der Abänderung der Gitterformen zur Aufnahme fest haftender Masse unterscheiden sich von obiger eine große Anzahl von Akkumulatorkonstruktionen, auf welche im nächsten Kapitel eingegangen werden soll.

Hier soll noch der Akkumulator der Aktiengesellschaft Hagen i. W. besprochen werden. Derselbe ist von Tudor ersonnen und aus einer Kombination des Planté- und des Faure-Verfahrens hervorgegangen [3]). Bei der Formierung nach Planté findet ein inniges

[1]) Planté, Recherches sur l'Électricité; deutsch von Wallentin. Wien 1886.
[2]) D.R.P. vom Februar 1881.
[3]) Der Akkumulator. Herausgegeben von der Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen in W. 1893.

Ineinanderwachsen des aktiven Materials mit der Bleiplatte statt, wie es der (vergrößerte) Durchschnitt einer solchen (Fig. 56) zeigt, was durch das mechanische Auftragen der Bleioxyde nicht erreicht werden kann. Der Planté-Bleikern vermag daher der bei der Entladung infolge des Ueberganges in Bleisulfat statthabenden Ausdehnung der Masse zu folgen, der Faure-Bleikern nicht, so daß hier eine Locke-

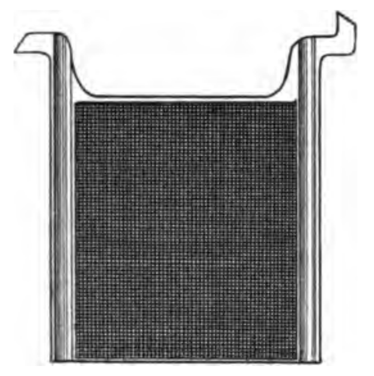


Fig. 57. Negative Tudor-Platte.

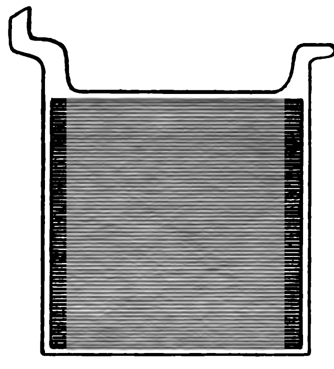


Fig. 58. Positive Tudor-Platte.

rung der Verbindung und ein Abblättern von Masse schwer zu vermeiden ist.

Das Tudor-Verfahren, welches 1882 erfunden wurde, besteht darin, daß der Akkumulator zunächst ca. 2 1/2 Monate lang rein nach Planté formiert wird, wodurch sich eine innig mit dem Kern verbundene Superoxydschicht bildet, auf welche dann Mennige aufgetragen wird. Hierauf wird die Platte nochmals dem Strome ausgesetzt, um die Mennige ebenfalls in Superoxyd zu verwandeln, was ca. 14 Tage in Anspruch nimmt, so daß die Herstellung der positiven Tudor-Platten ca. 1/4 Jahr dauert.



Fig. 59. Querschnitt durch eine positive Tudor-Platte.

Hier haftet die aufgetragene Schicht fest an der „formierten“ Superoxydschicht, und diese wieder an der Bleiplatte, so daß eine feste Verbindung der ganzen Masse gewährleistet ist.

Die negativen Bleischwammplatten sind gitterförmig (Fig. 57) und enthalten in den Maschen des Gitters die aktive Masse.

Die positiven Platten sind mit Längsrippen versehen, die der aktiven Masse eine große Oberfläche und gleichzeitig einen festen Halt geben. Fig. 58 zeigt eine solche Platte und Fig. 59 einen Querschnitt derselben in natürlicher Größe.

In den fertigen, mit verdünnter reiner (s. u.) Schwefelsäure gefüllten Akkumulatorzellen steht immer eine braune, positive Bleisuperoxydplatte zwischen zwei grauen Bleischwammplatten, so daß die Anzahl der negativen Platten einer Zelle die der positiven stets um eins übersteigt. Die positiven Platten sind nach der einen Seite vermittels angegossener Fahnen verlängert und mit einer gemeinschaftlichen Bleileiste verlötet, während die negativen Platten auf der anderen Seite des

Elementes in gleicher Weise mit einer Bleileiste verbunden sind, so daß die Gesamtheit aller Platten einer und derselben Art eine einzige Elek-

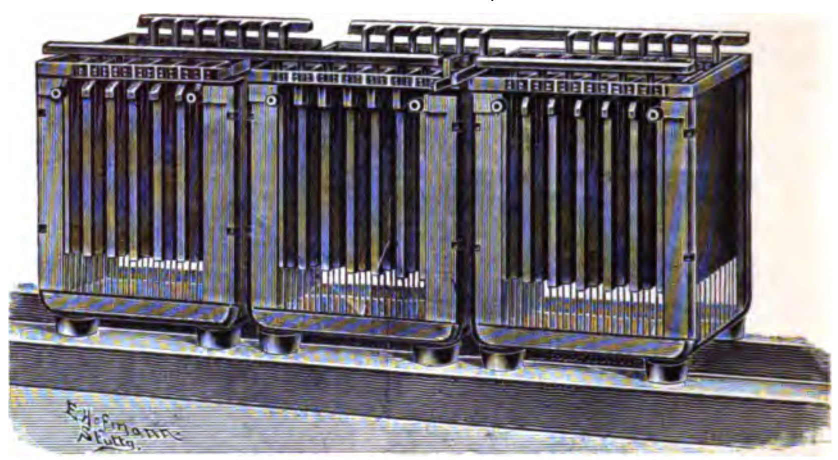


Fig. 60. Verbindung mehrerer Elemente zur Batterie.

trode bildet, deren Oberfläche gleich der Summe der Oberflächen der einzelnen Platten ist (Fig. 60).

Die Platten sind in den Säuregefäßen so aufgehängt, daß sie einige Zentimeter vom Boden endigen, damit ein Kurzschluß infolge herabgefallener Masse vermieden wird.



Fig. 61.
Tudor-Akkumulator der A.-G. Hagen i. W.

Um den gleichen Abstand der Platten ein für allemal zu sichern, sind zwischen dieselben Glasrohre gesetzt, wie es die Fig. 61 veranschaulicht.

Die Zellen der Elemente bestehen für die kleineren Formen aus Glas, für größere aus mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen. In ersterem Falle hängen die Elektrodenplatten mittels vorspringender Nasen an den Glasrändern und die Schaltung der Zellen geschieht nach dem Schema Fig. 62.

Bei größeren Elementen werden die Elektrodenplatten an auf dem Boden der Kästen ruhenden starken Glasscheiben aufgehängt (Fig. 63) und die Schaltung wird in der Weise der Fig. 64 vorgenommen.

Der große Erfolg, den die Akkumulatoren in den letzten Jahren zu verzeichnen gehabt, haben Anregung zu den verschiedensten Versuchen gegeben, die Auflockerung der Bleiplattenoberfläche durch chemische Einwirkung herbeizuführen.

Schon Planté versuchte das Ziel dadurch zu erreichen, daß er die Platten vor der Formierung einige Stunden in mäßig konzentrierte

Salpetersäure stellte. Es ergab sich dabei aber, daß die Platten sehr ungleich von der Säure angegriffen und demgemäß die aktiven Massen sehr ungleichmäßig verteilt wurden.

Besser war der Erfolg, den Epstein mit kochender, verdünnter Salpetersäure erzielte [1]). Nach diesem Verfahren werden die Bleigerippe

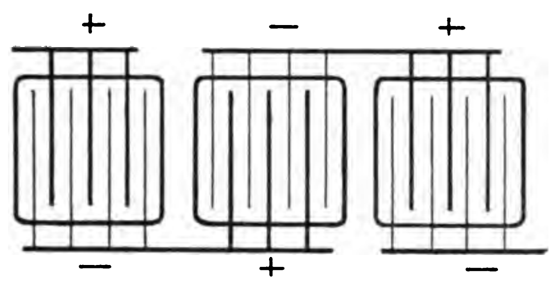


Fig. 62. Schaltung bei kleineren Zellen.

mehrere Tage lang mit ca. 1 %iger Salpetersäure gekocht, wobei schon nach einigen Minuten der Metallglanz verschwindet und an dessen Stelle ein matter, taubengrauer Ton auftritt. Hat sich eine ca. 1 mm dicke Kruste gebildet, so werden die Elektroden aus dem Bade genommen und an der Luft getrocknet, wobei von gebildetem Oxyd die Oberfläche gelblichgrün wird. Die Entfernung von etwas Salpetersäure aus der Kruste kann dadurch geschehen, daß die Elektroden in etwas Kupfersulfat enthaltende, verdünnte Schwefelsäure als Kathoden eingesetzt werden, bis die Oberflächen vollständig zu Bleischwamm reduziert sind. Aus diesen Platten werden die positiven Elektroden hergestellt, indem sie als Anoden in verdünnter Schwefelsäure so lange der Stromwirkung ausgesetzt werden, bis die Oxydation zu Superoxyd eine vollständige ist.

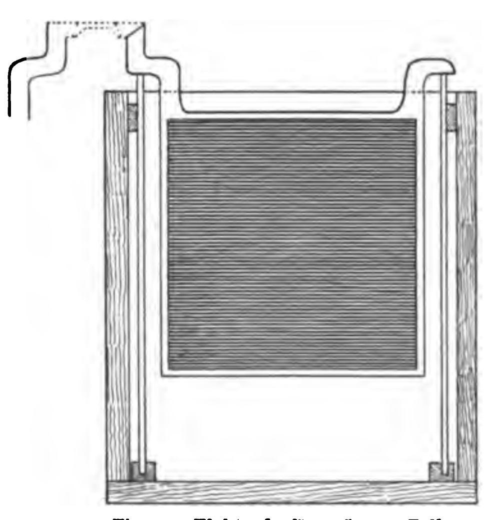


Fig. 63. Elektrode für grössere Zellen.

Nach dem Verfahren der Ges. Sächsische Akkumulatorwerke [2]) in Dresden werden die Bleiplatten in bekannter Weise als Anoden in verdünnter Schwefelsäure der Wirkung des elektrischen Stromes bis zur Bildung einer Bleisuperoxydschicht unterworfen, darauf ausgewaschen und sodann in ein Wasserbad getaucht, das mit etwa $^1/_{10}$ Vol.-Proz. Salpetersäure angesäuert ist. Hier bleiben sie so lange, bis die braune Färbung einer grauen gewichen ist. Darauf werden sie sorgfältig ge-

[1]) Engl. Pat. Nr. 17369 vom 12. Sept. 1894.
[2]) D.R.P. Nr. 124787.

waschen und von neuem als Anoden der Wirkung des elektrischen Stromes in verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, bis sie wiederum eine braune Färbung angenommen haben. Die Formierung in verdünnter Schwefelsäure und das Eintauchen in ein mit Salpetersäure angesäuertes Wasserbad wechseln ab, bis die Bleiplatte die gewünschte Kapazität besitzt.

Auch vermittels eines Elektrolyts von Ammonsulfat und Flußsäure lassen sich Bleikörper auf beliebige Tiefe angreifen [1]).

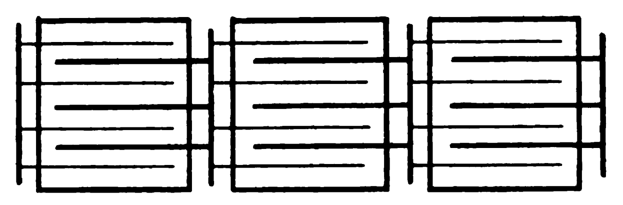


Fig. 64. Schaltung bei grossen Elementen.

Zum gleichen Zwecke sei der Verwendung einer Lösung von Natriumbisulfat und Kaliumchlorat [1]) gedacht.

Der Elektrolyt enthält zweckmäßig auf 95 Teile Wasser 5 Teile Natriumbisulfat und 0,5 Teile Kaliumchlorat. In diese Flüssigkeit werden z. B. drei Bleiplatten 10 cm × 10 cm Format parallel zueinander aufgehängt, mit je 15 mm Abstand voneinander. Die beiden Außenplatten werden leitend miteinander verbunden und zur Kathode, die mittlere Platte zur Anode gemacht und ein Strom von ca. ⅓ Amp. während 72 Stunden hindurchgeleitet, wobei die Temperatur auf ca. 25° C. erhalten bleibt. Die Anode bedeckt sich bald mit einer weißen, dann schokoladebraunen Schicht und wird, wenn diese ca. 2 mm tief ist, aus dem Bade herausgenommen. Dann hängt man sie als Kathode mit zwei gewöhnlichen Bleiblechen in 5%ige Schwefelsäure und leitet durch die Zelle so lange einen Strom von 1 Amp., bis sich Wasserstoff entwickelt und die Platte mit einer gleichmäßigen Bleischwammschicht überzogen ist. Das Chlor der ursprünglichen braunen Verbindung wird dadurch völlig herausgeschafft. Durch wiederholtes Auswaschen mit destilliertem Wasser werden die letzten Spuren Salzsäure entfernt, dann wird die Elektrode getrocknet und unter Luftzutritt bis nahe an den Schmelzpunkt des Bleis erhitzt, wodurch ein festhaftender, gleichmäßiger Ueberzug von Bleisuboxyd erhalten wird, der sich in gewöhnlicher Weise in Bleisuperoxyd überführen läßt. Aus diesen positiven Platten werden die negativen durch Reduktion hergestellt.

Mit besonderer Vorliebe wird neuerdings Perchlorat zur Beförderung des Formierens als Zusatz verwendet.

Bleiakkumulatoren anderer Konstruktion.

In diesem Kapitel sollen eine Anzahl von Bleisammlern besprochen werden, die im Prinzipe den obigen ähnlich, doch durch ihre Konstruktion charakteristisch sind, und praktische Anwendung gefunden haben.

Man kann zunächst als allen gemeinsam feststellen, daß die negative Elektrode **stets** eine Masseplatte ist, die fast immer durch Reduktion von Bleiverbindungen, welche sich in einem Gitter aus Hart- oder Weichblei befinden, hergestellt werden. Dieselbe wird von manchen

[1]) P. Schoop, Elektrochem. Zeitschr. 1894, p. 119.

großen Firmen (z. B. der A.-G. in Hagen) unformiert, Glätte enthaltend, verkauft und vom Konsumenten reduziert. Die Masseträger werden in der Regel durch Guß hergestellt, nur die Pollak-Akkumulatorenwerke benutzen gewalzte Träger (s. u.).

Die positiven Elektroden findet man ebenfalls vielfach als Masseplatten gebaut; sie werden wie im vorigen Kapitel beschrieben hergestellt. Sie sind durch ihre verhältnismäßige Leichtigkeit für transportable Zwecke, besonders zu transportabler Beleuchtung, und wegen ihrer geringen Selbstentladung vorzüglich für Laboratoriumsgebrauch geeignet. Vortreffliche Typen stellen die Akkumulatoren von Pollak-Frankfurt a. M., Gottfried Hagen-Köln a. Rh., Gülcher-Berlin, Böse & Co.-Berlin etc. dar.

Daneben werden für stationäre Zwecke neuerdings sogen. Großoberflächenplatten hergestellt, und zwar namentlich für sogen. „Pufferbatterien", welche, parallel mit der Dynamo geschaltet, bestimmt sind, die fortwährenden, das von der Maschine gelieferte Mittel beträchtlich über- oder unterschreitenden, Schwankungen aufzunehmen. Man findet sie fast stets im Betriebe der Bahnzentralen. Diese Batterien müssen demnach rasche Ladungen und Entladungen, Rütteln und Schütteln vertragen können, wofür Masseplatten wenig geeignet sind. Es werden daher lediglich unter Zusatz von übrigens mehr oder minder schädlichen Stoffen, wie Nitrat, Chlorat, Perchlorat u. a., nach Planté formierte Bleiplatten als positive Elektroden verwendet; die Akkumulatorenwerke Tudor, Böse, Schulz-Witten, Gottfried Hagen-Köln u. a. stellen die Großoberflächenplatten durch Guß, Pollak aus gepreßtem Blei durch Bearbeitung desselben mit einer Art Schneidemaschine, Gülcher durch Umgießen von Bleistreifen mit einem Bleirahmen her. Diese von der Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen i. W. eingeführten Platten haben sich vortrefflich bewährt und ihr Bau ist von allen großen Sammlerfirmen aufgenommen worden. Nachteilig ist das große Plattengewicht und erhebliche Selbstentladung, doch spielen diese Faktoren im gegebenen Fall keine große Rolle.

Der Akkumulator von Correns, jetzt fabriziert von den Akkumulatoren- und Elektrizitätswerken A.-G. W. A. Böse & Co., enthält Elektroden, bei denen jede Platte ein Doppelgitter vorstellt, dessen beide Hälften so miteinander verbunden sind, daß sie einen schmalen Hohlraum zwischen sich lassen. Dieser, sowie die Gitteröffnungen sind mit aktivem Materiale gefüllt. Das Herausfallen der Masse ist dadurch verhindert, daß die Gitterstäbe sich nach den Außenseiten der Platten zu verdicken. Eine Formierung nach Planté findet nicht statt. Fig. 65[1]) zeigt ein Bleigitter von Correns.

Als sehr widerstandsfähig hat sich der Akkumulator von Böse & Co. bewährt; bei demselben werden die Masseplatten aus Bleioxyden mit Lösungen von Teerdestillationsprodukten geformt, worauf sie nach Verdunsten des Lösungsmittels in verdünnte Schwefelsäure getaucht werden[2]).

Der Akkumulator von de Khotinsky, seit kurzem von Tudor übernommen, enthält aus einzelnen gewalzten Streifen zusammen-

---

[1]) Aus Wilke, Elektrizität. Spamer, Leipzig 1895.

[2]) D.R.P. Nr. 78865; Engl. Pat. Nr. 11532; U.S.A. Pat. Nr. 517427.

gesetzte Bleiplatten; jeder der Streifen wird in horizontaler Richtung von Nuten mit übergreifenden Rändern durchzogen; diese werden mit Füllmasse ausgestrichen, deren Herausfallen durch die überstehenden Ränder verhindert wird (Fig. 66)[1]).

Der in der „Frankfurter Akkumulatorenfabrik in Frankfurt a. M." hergestellte Pollak-Akkumulator hat als Träger der aktiven Masse

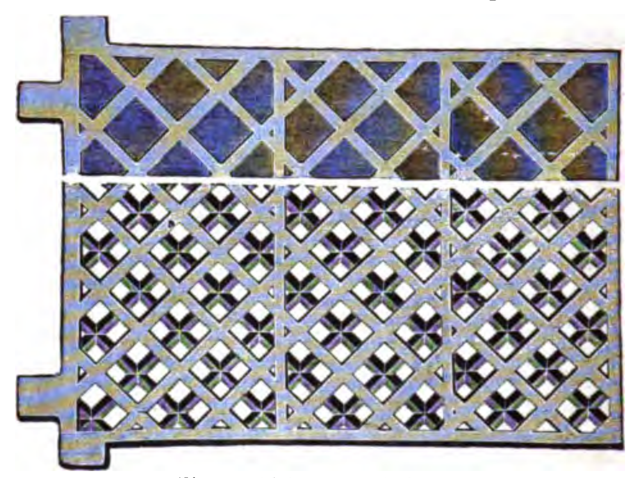


Fig. 65. Bleigitter nach Correns.

eine Bleiplatte, welche auf beiden Seiten dicht mit hervorstehenden Zäpfchen besetzt ist, so daß dieselbe einer Bürste mit kurzen Borsten ähnlich ist (Fig. 67)[1]). Zur Versteifung dienen eine Anzahl horizontal und vertikal verlaufender massiver Rippen. In die Platten wird

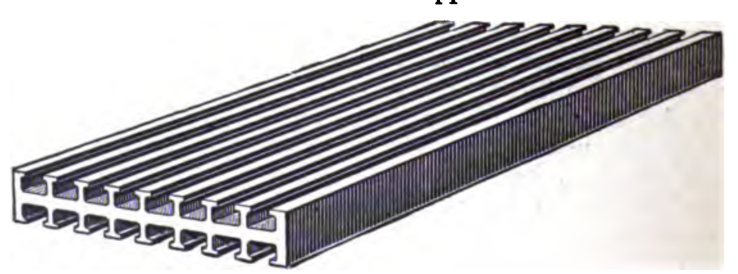


Fig. 66. Bleiplatte nach de Khotinsky.

Schwammblei in Breiform (s. o.) gestrichen, darauf wird die Masse getrocknet und stark gepreßt. Die positiven Platten werden aus den Schwammplatten in gewöhnlicher Weise hergestellt.

Messungen, welche an zwei Batterien nach 1½jähriger Betriebszeit vorgenommen wurden, ergaben einen Nutzeffekt von 97,5 % der Amp.-Stunden und 83,6 % der Watt-Stunden bezw. 97,1 % der Amp.-Stunden und 81,9 % der Watt-Stunden[2]).

Neuerdings[3]) stellt die genannte Fabrik Elektroden für ihre Ak-

[1]) Aus Wilke, Elektrizität. Leipzig 1895.
[2]) Elektrotechn. Anz. 1894, p. 600.
[3]) D.R.P. Nr. 75348.

kumulatoren dadurch her, daß kohlensaures Blei mit Aetzalkalien zu einem Teig angerührt wird, welcher, nachdem ihm, erforderlichenfalls unter Anwendung von geeigneten Trägern, die gewünschte Gestalt gegeben und er trocken geworden ist, in einer alkalischen Lösung elektrolytisch reduziert wird, worauf das so gebildete poröse Blei gleich nach der Reduktion in noch nassem Zustande mehr oder weniger zusammengepreßt wird.

Der Chloridakkumulator[1]) hat seinen Namen von dem Materiale erhalten, aus welchem die Platten hergestellt werden; dieselben werden nämlich aus den geschmolzenen Chloriden von Blei und Zink gegossen und von einem Rahmen von Hartblei umschlossen. Da diese so erhaltenen Tafeln die Elektrizität nicht leiten, so liefern sie natürlich kein in irgend einer Weise für die Aufnahme oder Erregung

Fig. 67. Bleiplatte nach Pollak.

von Elektrizität wirksames Material, und es ist deshalb nötig, ihre Zusammensetzung vollständig zu verändern. Zu dem Ende bringt man die Platten in eine Lösung von Chlorzink und in Verbindung mit einem Zinkstreifen. Dadurch entsteht eine Primärbatterie, in welcher das Zink die positive, die Platten die negative Elektrode bilden; in dieser geht die Umsetzung in der Weise vor sich, daß das Zinkchlorid in Lösung und das Chlor des Bleichlorids aus den Tafeln an das Zink geht und mit ihm Chlorzink bildet. So bleibt in den Platten fein verteilt metallisches Blei, welches nach Planté formiert wird.

Der Wirkungsgrad des Akkumulators in Amp.-Stunden beträgt 96,7% und in Watt-Stunden 84,9%.

Der Chloridakkumulator wird in Amerika verwendet.

Bei dem Akkumulator von Gülcher sind die Träger der Masse eigentümliche Gewebe, welche aus Bleidrähten (als „Kette") und aus feinster, äußerst elastischer Glaswolle (als „Schuß") hergestellt werden. In diese gewebten Träger wird die Masse nach besonderem

[1]) Herbert Lloyd, D.R.P. Nr. 73518; Berg- und Hüttenmännische Z. 1894, p. 46 u. 405.

Verfahren derart eingetragen, daß sie in fein verteiltem Zustand zwischen den Gewebemassen und Fasern der eingewebten Glaswolle eingebettet ist und von dieser festgehalten wird. Die so hergestellten Elektroden sind zwischen Ständern oder Platten aus Hartgummi aufgehängt und mit einer Schicht loser Glaswolle umwickelt, wodurch

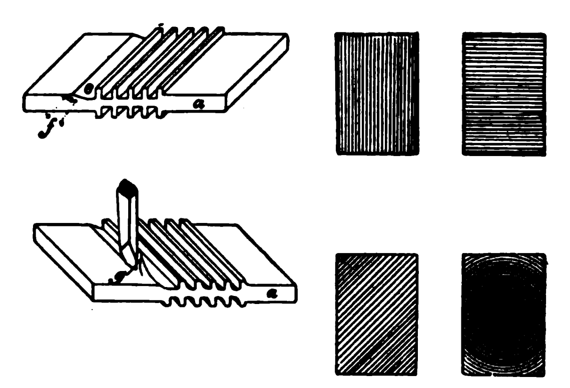
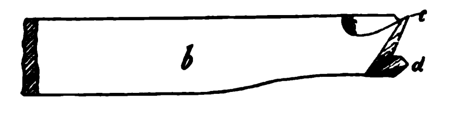


Fig. 68. Herstellung der Akkumulatorplatte von Majert und Berg.

eine elastische Lagerung der Elektroden erzielt wird, welche ein Verbiegen und Berühren derselben infolge mechanischer Ursachen ausschließt[1]).

Interessant ist der Akkumulator von Blot[2]), in welchem die wirksame Oberfläche der Elektroden dadurch vergrößert wird, daß eine Reihe von webschützenförmig aufgewickelten Metallbändern zu einer Platte vereinigt sind; dieselben sind aus reinem, vorher formiertem Blei, die um einen Träger gewickelt sind, welcher ebenso wie der Rahmen aus Hartblei hergestellt ist. Die Bänder sind durch vorausgegangenes Walzen geriffelt, um den Elektrolyten besser eindringen zu lassen. Je zwei aufeinanderfolgende Bänder sind durch ein drittes, ebenfalls geriffeltes Band getrennt, das außerdem gewellt ist, um den Durchgang der Flüssigkeit durch den so gebildeten schützenförmigen Körper zu erlauben.



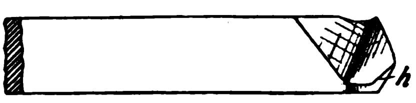


Fig. 69. Herstellung der Akkumulatorplatte von Majert und Berg.

Erwähnt sei schließlich die allerdings nicht mehr fabrizierte, aber durch ihre Herstellung Interesse verdienende Platte von Majert und Berg[3]). Die Elektroden bestehen aus der vollen Kernplatte a, in welcher wie in Fig. 68 mit dem Stahl der Fig. 69, und zwar durch die Schneide c, Rinnen ausgehoben sind, welche entweder in gerader oder in gewundener Richtung verlaufen. Die geneigte Wand f wird dann von einer zweiten Schneide d des Stahls bis zur Tiefe

---

[1]) Jahrb. Elektroch. III.
[2]) D.R.P. Nr. 82238.
[3]) D.R.P. Nr. 94654; Aus Jahrb. Elektroch. IV, p. 215.

des Grundes e von dem Material der Kernplatte losgetrennt und gleichzeitig auch senkrecht aufgebogen. Entsprechend der Breite und Tiefe der Rinnen ist hierbei der Bleiverlust. Derselbe kann vermieden werden, wenn der Stahl nach Fig. 71 so in die Kernplatte eingreift, daß er das Blei in schräger Lage lostrennt und es dann an seiner hinter der Schneide angeordneten Fläche h, die entsprechend gebogen und gekrümmt ist, abgleiten läßt, wobei es zugleich aufgerichtet wird. Im weiteren Arbeitsgange findet eine ebenso starke Abtrennung des Materials statt, so daß die Rippen in angemessener Entfernung voneinander zu stehen kommen. Die Platten, die auf der Drehbank oder der Hobelmaschine angefertigt werden können, waren für hohe Stromdichten und Kapazitäten berechnet.

Vielfach hat man versucht, durch Beimischung von organischen Substanzen zu dem Bleioxyde der wirksamen Masse größere Festigkeit und dem Akkumulator größere Kapazität zu geben[1]).

Der erste Bleisammler, welcher die erwähnte Methode verwandte, stammte von Grant, Jones und Serret[2]); dieselben mischten das Bleioxyd mit Stärkemehl und Wasser, Oel oder Sirup und glühten diese Masse. Aron[3]) nahm Kollodium zu Hilfe — er nannte das Produkt der Einwirkung desselben auf Bleioxyd „Metallodium" —, Barrier, Tourvieille und Legay[4]) verwandten Zuckerarten u. s. f.

Der Akkumulator von Hirschwald, Schaefer und Heinemann[5]) erhielt zur Bindung der Bleioxyde vornehmlich Glyzerin, welches entweder einen Zusatz von Kaliumpermanganat oder von Buttersäure, Milchsäure, Hydrakrylsäure oder dergl. erhalten sollte.

Dannert und Zacharias setzten der Bleimasse Chromgelatine[6]) zu.

Für den Sammler von C. Meißner & Co., Elektrizitätswerke in Triberg wurden zur Herstellung der Platten Pflanzenalkaloide[7]) verwendet.

Pätzold[8]) mischte den Bleioxyden Katechu, Walrat und Glyzerin zu. Alle möglichen organischen Substanzen sind als Zusatz zur „Masse" empfohlen worden, doch ist es unnötig, die angezogenen Beispiele noch durch weitere zu vermehren.

Diese Zusätze organischer Stoffe, die namentlich bei besonders weitmaschigen Gittern Verwendung finden, können insofern zunächst einen gewissen Wert haben, als sie mit Bleiglätte und Mennige harte Verbindungen bilden, die erst einige Zeit nach dem Anrühren zementartig erhärten und so die Platte vor ihrer Formation gegen Stöße etc. weniger empfindlich machen. Besonders günstig wirken in dieser Beziehung Glyzerin, dann Alkohol und Teerrückstände. Auch die Kapazität kann dadurch erhöht werden, daß die organischen Stoffe auflockernd wirken, indem sie, während der Formation aus der Masseplatte herausgeschafft, dieselbe poröser zurücklassen. Fettsäuren und dergl. leisten

[1]) III. Hauptversammlung der deutsch. elektroch. Gesellschaft in Stuttgart 1896; Zeitschr. f. Elektroch. III, p. 74.
[2]) D.R.P. Nr. 21376.
[3]) D.R.P. Nr. 21957.
[4]) D.R.P. Nr. 30728.
[5]) D.R.P. Nr. 80420, 82787, 82792.
[6]) D.R.P. Nr. 82789.
[7]) D.R.P. Nr. 87152 u. 101026.
[8]) D.R.P. Nr. 122884.

dabei gute Dienste und sind insofern bequem, als sie nach der Formation großenteils auf der Schwefelsäure schwimmen und abgeschöpft werden können. So ermöglichen solche organischen Zusätze wohl eine bequemere Herstellung der Masseplatten und erhöhen eventuell ihre Anfangskapazität, aber sie beeinträchtigen ihre Haltbarkeit. Denn die anfänglich harte Masse der Superoxydplatte wird im Verlauf der Ladungen und Entladungen weich und schlammig, löst sich vom Träger und sinkt als feiner Schlamm zu Boden. Dieser Zustand tritt um so schneller ein, je größer die Gittermaschen sind, doch auch die feinsten Gitter haben immer nur eine beschränkte Lebensdauer. Bleibt gar die organische Substanz eine Zeitlang in der Platte, so wird sie allmählich oxydiert, und es pflegen allerlei organische Säuren aufzutreten, die lösend auf das Blei des Trägers wirken, so daß dieser rasch zerstört wird. Daher ist es immer gefährlich, einen organischen Stoff in den Akkumulator hineinzubringen, welcher sich in der Säure löst oder sonst mit der positiven Platte in Berührung kommt, auch wenn er nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden ist.

Eine wirksame Erhöhung der Kapazität des Akkumulators wird durch Zusatz von Quecksilbersalzen erreicht[1]), und zwar deshalb, weil sich an einer amalgamierten Bleiplatte erst bei höherer Spannung Wasserstoffblasen bilden, so daß demgemäß ein größerer Teil der aktiven Masse sich an dem chemischen Umsatz beteiligt.

Vielfach ist versucht worden, die Kapazität des Bleisammlers durch Erhöhung der Porosität der Masse zu vergrößern. In diesem Falle hat man den Bleioxyden lösliche Salze zugesetzt, die nach Herstellung der Platten ausgelaugt werden.

Die Akkumulatorenplatten werfen sich meist nach Verlauf einer gewissen Zeit und fangen dann an abzublättern. Majert[2]) will diese unangenehme Eigentümlichkeit dadurch verhüten, daß er einen für die Ausdehnung genügenden Luftraum schafft. Dazu wird der metallische Rahmen mit kleinen Oeffnungen versehen, worauf in den Rahmen eine dünne Schicht einer mit wenig Wasser angerührten pulverisierten Substanz gepreßt wird, die wie Zucker, Kochsalz, Natriumsulfat in Wasser löslich ist. Jetzt wird die aktive Elektrodenmasse eingepreßt, worauf nach dem Trocknen derselben die Platten in Wasser gesetzt werden, welches die lösliche Schicht löst und so den freien Raum zur ungehinderten Dehnung der Platten schafft.

Die Akkumulatorenwerke System Heyl[3]) in Berlin benutzen Gitter, die voneinander durch Zwischenräume von einigen Millimetern getrennt sind, so daß bei tiefgehenden Entladungen eine Expansion eintreten kann, welche die Platte gut aushält.

Danziger[4]) imprägniert Gitter und Masse mit Kaliumbisulfat, wodurch er sehr harte Platten und dadurch eine Erschwerung des Abbröckelns der aktiven Masse erzielen will.

Vielfach sind zur Verhinderung des Werfens der positiven Platten und zur Erhöhung der elektromotorischen Kraft des Bleiakkumulators Zusätze von Manganverbindungen, namentlich von MnO^2, vorgeschlagen

---

[1]) D.R.P. Nr. 75555 u. S. 86.
[2]) Engl. Pat. Nr. 8695.
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 1896, III, p. 106.
[4]) D.R.P. Nr. 84186.

worden, (Fournier, Heinze, Epstein), doch sind nach v. Knorre[1]) solche Zusätze nur schädlich, da sie als Sauerstoffüberträger von der PbO^2-Platte zur Pb-Platte dienen und so eine schnelle Entladung des in Ruhe befindlichen Akkumulators bewirken.

Es bildet sich nämlich, wenn man eine frisch geladene PbO^2-Platte in Schwefelsäure bringt, die Mangansulfat enthält, Uebermangansäure; dieselbe entsteht ebenso, wenn man eine MnO^2haltige PbO^2-Platte in Schwefelsäure taucht; diese Uebermangansäure wird aber an der Pb-Schwammplatte sogleich reduziert, bewirkt daselbst also Oxydation.

In ähnlicher Weise ungünstig müssen alle metallischen Zusätze wirken, welche mehrere Oxydationsstufen zu bilden vermögen und so als Sauerstoffüberträger wirken können.

Häufig treten uns Versuche entgegen, nichtleitende Stoffe, wie Glas[2]), Zelluloid, Gummi, Ebonit u. a., beim Sammlerbau zu verwenden, die teils als Bestandteile des Gerüstes, teils als Hülle angeordnet werden. Ihr Zweck ist Verminderung des Akkumulatorengewichts, größere Stabilität gegen Erschütterungen, Möglichkeit rascher Ladung und Entladung u. s. w.

Als Beispiele dafür mögen die beiden folgenden Konstruktionen dienen.

Der Akkumulator von D. Tommasi[3]) besteht aus röhren- oder scheibenförmigen Elektroden aus chemisch reinem Zelluloid, die von vielen kleinen Löchern durchbohrt sind. Innerhalb derselben wird ein Gitterwerk von Antimonblei angebracht, welches als Stromleiter dient. Dieses ist auf jeder Seite von einer Schicht Bleioxyd umgeben. Durch diese Anordnung wird bei gleichem Gewicht die Menge der wirksamen Masse und damit die Kapazität des Sammlers verdoppelt.

Die Hüllen der Elektroden werden durch Aufweichen einer durchlöcherten Zelluloidplatte, Biegen derselben um eine Eisenform von der gewünschten Gestalt und Größe und Vereinigen der Enden durch eine Mischung, die durch 48stündiges Mazerieren von Zelluloidabfällen mit Aceton oder Eisessig, vermischt mit 40% Alkohol, dargestellt wird, erhalten. Das eine Ende der Röhre wird dann durch ein nicht durchbohrtes Zelluloidblatt mit der gleichen Mischung verschlossen. Nachdem in diese Hülle das Antimonbleigitter eingeführt ist, werden die Zwischenräume durch eine halbflüssige Paste aus Bleioxyd und verdünnter Schwefelsäure ausgefüllt, die Elektroden einem passenden Druck ausgesetzt, um die Masse porös und homogen zu machen und die so präparierten Elektroden durch mäßiges Erwärmen getrocknet. Durch Zelluloidstäbchen werden die verschiedenartigen Elektroden auseinandergehalten. Die Elektroden werden in einem allseitig geschlossenen Rezipienten aus Holz oder Zelluloid aufgestellt und unter verdünnte Schwefelsäure gesetzt.

Der Akkumulator verträgt eine Entladungsintensität von 7—8 A. Die Kapazität pro kg Elektroden beträgt 22—25 A.-Stunden; die Ausbeute 95% in A.-Stunden, 80% in Watt-Stunden.

Bei dem Akkumulator von Oblasser und Theric[4]) wird in die aus Zellhorn (Kautschuk, Ebonit, Fibrolitboid, vulkanisierter Faser oder ähnlichen Stoffen) hergestellte, mit siebartig gelochten Seitenwänden versehene, am Boden geschlossene, oben offene Hülle zunächst der aus einer Platte, Stab, Rost oder ähnlichem Gebilde be-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 3, p. 362 (1896/97).
[2]) Gülcher-Akkumulator der Gülcher-Akkumulatorenfabrik Berlin.
[3]) Bull. Soc. chim. III, 17, p. 211; Chem. Centr. 1897, I, p. 673.
[4]) U.S.A. Pat. Nr. 75349.

stehende Leiter eingesetzt und dann um diesen die wirksame Masse entweder im plastischen oder trocken pulverförmigen Zustande eingefüllt. Im letzteren Falle taucht man die gefüllte Tasche zunächst in angesäuertes Wasser, bis sich das Trockenpulver durch Aufsaugung in eine teigartige Masse verwandelt hat, was nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist. Etwaigen Ueberschuß an wirksamer Masse kann man aus der gefüllten Hülle mit Hilfe einer als Lehre dienenden entsprechend bemessenen Hohlform durch Auspressen leicht entfernen. Nunmehr unterwirft man die Platte sogleich einem schwachen, gleichmäßigen Druck, den man am zweckmäßigsten mittels hydraulischer Presse ausübt, so daß die aktive Masse, ohne allzu große Verdichtung zu erfahren, einerseits in die kleinen Oeffnungen der Seitenwände der Tasche eindringt und durch Ausfüllen derselben sich in sehr zahlreichen Stellen mit der Tasche verankert und anderseits in festhaftende Verbindung mit dem Leiter gebracht wird. Gleichzeitig wird durch diese Pressung der Platte auch die gewünschte äußere Form gegeben. Darauf läßt man ca. 24 Stunden trocknen und schließt dann die Oberseite der Hülle dicht und fest mit einem ebenfalls aus Zellhorn oder dergl. bestehenden Deckel.

Die elektrischen Grössen des Bleisammlers; sein Verhalten beim Laden und Entladen; Kapazität; Güteverhältnis; Selbstentladung.

Die elektrischen Größen des Bleisammlers sind die elektromotorische Kraft und der innere Widerstand. Erstere beträgt für das Element Blei—Schwefelsäure—Bleisuperoxyd 2 Volt, doch bleibt sie nicht konstant, wenn der Akkumulator in Betrieb ist; sie sinkt allmählich beim Entladen und steigt beim Laden. Wichtiger als sie ist für den praktischen Gebrauch die Klemmenspannung des Sammlers, d. h. die Spannungsdifferenz, welche zwischen seinen Polen vorhanden ist, wenn das Element Strom gibt; nach dem Ohmschen Gesetz ist dieselbe gegeben bei der Ladung durch

$$K = E + JW$$

und bei der Entladung durch

$$K = E - JW,$$

wenn E die elektromotorische Kraft des Sammlers, J die Stromintensität und W den inneren Widerstand der Zelle bedeuten. Die Klemmenspannung ist also bei der Ladung größer, bei der Entladung kleiner als die elektromotorische Kraft des Elements, und man kann deshalb die bei der Ladung in den Akkumulator hineingeschickte elektrische Energie nicht wieder vollständig bei der Entladung zurückerhalten. Beobachtet man die Ladung, so sieht man am Voltmeter bald ein Ansteigen der elektromotorischen Kraft von den normalen 2 Volt auf 2,1 bis zu 2,2 Volt. Die positiven Platten beginnen zu gasen, d. h. von ihren Oberflächen steigen Sauerstoffblasen auf. Die Klemmenspannung steigt weiter auf 2,3 Volt, und nun beginnt auch an den negativen Platten eine Entbindung von Wasserstoff. Die Knallgasentwicklung wird immer lebhafter, die Säure bekommt ein milchiges Aussehen, der Akkumulator „kocht". Die Spannung steigt bis auf 2,6 bis 2,7 Volt.

Ein lebhaftes Gasen der negativen Platten wird in der Regel als Beendigung der Ladung angesehen.

Das Auftreten der Gase an den Platten zeigt an, daß der größte Teil des Bleisulfats bereits in Superoxyd und Bleischwamm übergeführt ist, weshalb ein Teil des Stromes zur Zersetzung des Elektrolyten verbraucht wird; ist die Ladung beendet, so erzeugt der ganze Ladungsstrom nur Knallgas. Dasselbe tritt ein, wenn man, etwa um Zeit zu sparen, die Stromstärke erheblich größer nimmt, als für den Akkumulator vorgeschrieben ist; denn da eine bestimmte Plattenfläche in der Zeiteinheit nur ein bestimmtes Maß von Ionen zu verarbeiten vermag, so geht darüber hinaus zugeführte elektrische Energie für den Ladungsprozeß nutzlos verloren. Es ist daher für jeden Akkumulator von der Fabrik ein Maximum der Stromstärke für Ladung (und Entladung) vorgeschrieben.

Der in geschilderter Weise gefüllte Akkumulator ist etwas überladen, doch sinkt die Spannung schnell auf die normale. Sie geht bei der Entladung dann schnell weiter zurück auf 1,9 Volt und sinkt allmählich auf 1,80 Volt; bei weiterer Stromentnahme tritt ein plötzlicher Spannungsabfall ein, und die Voltzahl sinkt immer schneller herab bis zum Nullwerte. Praktisch treibt man daher die Entladung nicht weiter als bis zu einer Klemmenspannung von 1,80 Volt.

Um die Ursache der verschiedenen Spannung bei Ladung und Entladung des Akkumulators zu erkennen, sei unter Hinweis auf das vorige Kapitel daran erinnert, daß bei der Ladung Bleisulfat in Blei bezw. Bleisuperoxyd verwandelt, während Schwefelsäure abgeschieden wird. Man kann diesen Prozeß direkt augenfällig verfolgen, denn man sieht während der Ladung dicke Schlieren von Schwefelsäure an den Elektroden herabsinken. Bei der Entladung wird dagegen Schwefelsäure zur Bildung von Bleisulfat verbraucht. Es treten also bei Ladung und Entladung des Sammlers Konzentrationsverschiedenheiten der Säure ein; da nun die elektromotorische Kraft mit der Konzentration der Säure ansteigt, so ist es erklärlich, daß die Ladespannung höher liegt als die Entladespannung. Der im arbeitenden Akkumulator auftretende Energieverlust, welcher sich eben durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung kundgibt, ist demnach allein durch das Entstehen von Konzentrationsänderungen des Elektrolyten in der wirksamen Masse bedingt.

Eine besondere Erklärung benötigt das schnelle Ansteigen der Spannung gegen Ende des Ladungsprozesses von 2,2 auf 2,6 bis 2,7 Volt. Dieses kann durch Zunahme der Säurekonzentration nicht mehr bedingt sein, weil es zu einer Zeit erfolgt, wo fast alles Bleisulfat bereits gespalten ist, demnach Schwefelsäure kaum noch frei wird. Nernst und Dolezalek geben dafür folgende Erklärung[1]). Während der Ladung ist an den Elektroden stets festes Bleisulfat in feiner Verteilung zugegen, die Säure wird daher an Sulfat gesättigt erhalten. Am Ende der Ladung ist jedoch fast alles der Stromwirkung zugängliche feste Sulfat verbraucht, und es wird daher das in Lösung befindliche Sulfat schnell herauselektrolysiert werden, wodurch die Konzentration der Bleiionen abnehmen und daher die elektromotorische

[1]) Nernst und Dolezalek, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 550 (1900).

Kraft stark ansteigen muß; sehr bald ist jedoch die Bleilösung so stark verdünnt, daß die Arbeit zur Abscheidung von Blei gleich geworden ist derjenigen, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen an einer Bleifläche erforderlich ist. Von diesem Augenblick an wird nicht mehr Blei, sondern Wasserstoff gebildet werden.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch bezüglich der Superoxydelektrode anstellen. Daß in der Tat eine Verminderung der Bleisulfatkonzentration eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft von mehreren Zehntel Volt hervorrufen kann, beweisen Messungen von Streintz[1]), wonach die Potentialdifferenz einer oxydierten (und daher mit Sulfat bedeckten) Bleiplatte in Schwefelsäure gegen Zink 0,75 bis 0,77 Volt beträgt, einer blanken Bleiplatte dagegen nur 0,45 Volt. Die Potentialdifferenz gegen PbO^2 ist also bei einer fast sulfatfreien Platte um 0,3 Volt höher als bei einer mit Sulfat bedeckten.

Wird der überladene Akkumulator bei geöffnetem Strom der Ruhe überlassen, so diffundiert aus dem Innern durch die Poren der Platte Bleisulfat, welches auch beim geladenen Element noch vorhanden ist, nach und bewirkt dadurch, daß die elektromotorische Kraft schnell auf den normalen Betrag herabsinkt. Man kann daher wohl als sicher annehmen, daß die hohe Spannung am Schlusse der Ladung durch das Auftreten einer Bleisulfatkonzentrationskette im Akkumulator verursacht ist.

Die obige Anschauung über die Wasserstoffentwicklung gibt auch eine Erklärung für die Erfahrungstatsache, daß die Kapazität (s. u.) des Akkumulators durch Zusatz von Quecksilbersalzen bedeutend erhöht werden kann[2]). Nach Versuchen von Caspari[3]) erfolgt nämlich die Wasserstoffentwicklung an einer Quecksilberfläche noch viel schwieriger als an Blei, so daß durch Amalgamation einer Bleiplatte die Wasserstoffentwicklung erst bei höherer Spannung beginnen und sich demgemäß ein größerer Teil der aktiven Masse an dem chemischen Umsatz beteiligen wird, was dann eine Erhöhung der Kapazität zur Folge hat (Nernst und Dolezalek l. c.).

Der Temperaturkoeffizient des Bleiakkumulators ist sehr klein[4]), so daß er praktisch vernachlässigt werden kann. Bei einer Säurekonzentration von 0,70 gMol. H^2SO^4 im Liter wird die elektromotorische Kraft von der Temperatur unabhängig; bei sehr verdünnten Säuren nimmt sie mit steigender Temperatur ab; bei der gewöhnlichen Akkumulatorensäure von 1,15 spez. Gewicht ist der Temperaturkoeffizient positiv, d. h. es wird bei der Ladung des Elements Wärme entwickelt, bei der Entladung gebunden.

Der innere Widerstand des Bleisammlers ist dank dem guten Leitungsvermögen der Schwefelsäure äußerst gering. Er beträgt schon bei kleinen Zellen von weniger als 10 qdm Oberfläche der Platten einer Art nicht über 0,01 Ohm und nimmt in demselben Verhältnisse, in dem die Plattenoberfläche vergrößert wird, ab. Nach Ayrton kann man während der Entladung für jedes Quadratdezimeter Oberfläche der positiven Platten einen mittleren Widerstand von 0,08 Ohm rechnen. Danach hat ein Element von 20 qdm Oberfläche den zwanzigsten Teil dieses Widerstandes, also 0,004 Ohm, ein Element von 100 qdm 0,0008 Ohm etc. Demgemäß ist der innere Widerstand des Akku-

[1]) Wied. Ann. Phys. **41**, p. 97 (1890).
[2]) D.R.P. Nr. 75 555.
[3]) Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, p. 89 (1899).
[4]) Streintz, Wied. Ann. Phys. **46**, p. 449 (1892).

mulators von geringer praktischer Bedeutung; der durch Joulesche Wärme bedingte Energieverlust beläuft sich auf nur etwa 5 bis 2 % der gesamten Leistung des Sammlers.

Die Leistungsfähigkeit eines Akkumulators pflegt man in Ampère-Stunden (s. o.) auszudrücken. Die Anzahl A.-Stunden, welche eine völlig geladene Zelle bei der Entladung zu liefern vermag, bezeichnet man als Kapazität derselben. Aus früher entwickelten Gründen treibt man die Entladung niemals weiter als bis zum „Spannungsabfall" und versteht deshalb im technischen Sinne unter Kapazität des Akkumulators diejenige Elektrizitätsmenge (in A.-Stunden), welche derselbe zu liefern vermag, bis seine Klemmenspannung um $^1/_{10}$ des Anfangswertes gefallen ist.

Die theoretische Kapazität einer Bleischwammplatte berechnet sich nach der Gleichung

$$K = \frac{M}{3{,}87},$$

worin K die Kapazität in A.-Stunden, M das Gewicht der Platte bedeutet und 3,87 das elektrochemische Aequivalent des Bleies ist. Diese Kapazität wird praktisch aber nie erreicht, da dieselbe wesentlich abhängig ist von der Dicke der Platte und der Stromstärke. Eine Bleiplatte, die mit Bleisuperoxyd oder mit Bleischwamm beschickt ist, zeigt um so größere Kapazität bei hoher Stromstärke, je dünner sie ist. Die Dünne der Platten aber verringert ihre Lebensdauer. Liebenow[1]) fand bei Serienversuchen, daß man dem Einfluß der Dicke der Platten empirisch dadurch Rechnung tragen kann, daß man setzt

$$K = \frac{M}{3{,}87 + ad},$$

worin d die Plattendicke und a eine Funktion der Stromstärke i und dieser direkt proportional ist, so daß $a = \alpha i$ wird. Endlich hat man K für die Praxis noch mit einem Faktor γ zu multiplizieren, da man die Entladung stets nur bis zu einer bestimmten Spannungsänderung zu treiben pflegt. Je größere Spannungsänderung man zuläßt, umsomehr nähert sich γ der 1. Man erhält also

$$\gamma K = \frac{M}{3{,}87 + \alpha i d}.$$

α fällt verschieden aus, je nachdem man das Material mehr oder weniger fest aufträgt. Je dicker die Platte ist und je höher die Entladestromstärke gewählt wird, umsomehr weicht die Kapazität von der theoretischen ab; man erhält nur die Hälfte, ein Drittel oder noch weniger.

Die Kapazität des Akkumulators wechselt also mit der Entladestromstärke und ist umso kleiner, je stärker der Strom ist, mit dem man das Element entleert. Es ist auch eine täglich zu beobachtende Erscheinung, daß ein Akkumulator, dem man schnell seine Ladung bis zum Stromabfall entzogen hat, sich nach einiger Zeit wieder erholt zeigt, d. h. von neuem Strom liefert. Es kommt das daher, daß sich an der chemischen Umsetzung bei schneller Entladung vorzugsweise

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, p. 71 (1896).

nur die Elektrodenoberflächen beteiligen, während die unter ihnen in größerer Tiefe noch vorhandene aktive Masse zunächst nicht an der Stromlieferung teilnimmt.

Einen in dieser Beziehung instruktiven Versuch hat Liebenow[1]) ausgeführt. In einem Kasten aus Bleiblech war gleichsam als Fenster eine durchweg poröse Bleischwammplatte eingelötet. Der Kasten stand in einem größeren Gefäße mit verdünnter Schwefelsäure und war inwendig gleich hoch mit derselben Säure gefüllt; im Innern war ferner eine Bleisuperoxydplatte in der Säure aufgehängt. Ein konstanter Strom wurde dann im Sinne der Entladung durch die Platten geschickt, und die Potentialdifferenz der Bleischwammplatte gegen eine in die innere Säure, sowie gegen eine zweite in die äußere Säure eingetauchte Normalelektrode beobachtet. Die Bleischwammplatte entlud sich dann zunächst einseitig, und es entstand nach der einseitigen Entladung zwischen der inneren und äußeren Säure eine Potentialdifferenz von mehr als $2^1/_2$ Volt, ein Zustand, der stundenlang anhielt, was unmöglich gewesen wäre, wenn die Flüssigkeit im Innern der Platte noch sauer gewesen wäre. Als bei einer Wiederholung des Versuches die Säure im Kasten dauernd 12 cm höher gehalten wurde als außen, so daß beständig frische Säure durch die Poren der Bleischwammplatte hindurchsickerte, blieb die Potentialdifferenz klein. Es entstehen also im Innern einer solchen Platte Konzentrationsänderungen der Säure, die sich zwar durch Diffusion auszugleichen streben, die aber auf die Stromverteilung über das aktive Material einen bedeutenden Einfluß üben, und die gelegentlich so stark werden, daß sich nichtleitende Schichten des Elektrolyten im Innern der Platte bilden, welche das ganze hinter ihnen liegende Material zeitweise von der Beteiligung an der Stromerzeugung ausschließen.

Der Veränderlichkeit der Kapazität der Akkumulatoren tragen die Fabriken Rechnung, indem sie in ihren Preislisten stets für ein und dasselbe Element mehrere Kapazitäten neben den entsprechenden Entladestromstärken aufführen. Um die zusammengehörigen Werte aufzufinden, verfährt man im allgemeinen so, daß man eine Reihe von Kapazitätsproben mit verschiedenen Stromstärken ausführt, die erhaltenen Kapazitäten als Ordinaten auf Koordinatenpapier aufträgt, während die Stromstärken oder die Entladezeiten die Abszissen bilden, und nun einen Kurvenzug einzeichnet, der sich in glattem Verlauf den aufgetragenen Punkten möglichst nahe anschmiegt. Dieser Kurve entnimmt man dann unter Berücksichtigung einer gewissen Reserve die Daten für die Preisliste. Man kann diese Werte übrigens auch durch Rechnung ermitteln[1]).

Innerhalb der zulässigen Maximalentladestromstärke kann die Entladung des Sammlers mit jedem beliebigen Strom vorgenommen werden. Beträgt das Maximum beispielsweise 6 Amp., so geht die Entladung eines Akkumulators von 36 Amp.-Stunden vor sich:

in	6	Stunden	bei	einer	Stromintensität	von	6	Amp.,	
„	12	„	„	„	„	„	3	„	
„	18	„	„	„	„	„	2	„	
„	36	„	„	„	„	„	1	„	u. s. w.

Man kann also jeden Akkumulator mit beliebig geringeren Stromstärken entladen und ebenso kann man ihn auch mit beliebig geringeren Intensitäten laden, als für das Maximum vorgeschrieben ist. Eine solche Verminderung der Stromdichte beim Füllen und Entladen ist sogar mit einer Erhöhung der Kapazität verbunden, weil dabei ein größerer Teil der vorhandenen aktiven Masse an den Reaktionen teilnimmt. So ist es möglich, durch Verminderung der Stromdichte um 25 bezw. 50 % die Kapazität um ca. 20 bis 50 % zu steigern.

Mit der Zeit geht die Kapazität der Akkumulatoren zurück, und

[1]) Cf. Liebenow, Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 58 u. 63 (1896).

zwar deshalb, weil die feinpulverige „Masse“ ein instabiles Gebilde ist, das sich zu vergröbern strebt. Die „Masse“ schwindet, die Plattenoberfläche wird kleiner, und die Kapazität nimmt deshalb ab.

Alle zum Laden des Sammlers aufgewendete Energie können wir aus früher erörterten Gründen nicht wieder aus demselben herausziehen. Es ist daher von Wichtigkeit, festzustellen, wie sich das Verhältnis zwischen der Ladungs- und Entladungsenergie gestaltet. Dabei hat man zu unterscheiden zwischen der in A.-Stunden ausgedrückten Strommenge und der in Watt-Stunden zum Ausdruck kommenden elektrischen Arbeit. Man bezeichnet als Wirkungsgrad des Akkumulators den Quotienten von der bei der Entladung erhaltenen Strommenge durch die bei der Ladung zugeführte Strommenge. Unter (Arbeits-) Güteverhältnis oder Nutzeffekt versteht man das Verhältnis der bei Entladung im äußeren Stromkreise gewonnenen zu der bei der Ladung zwischen den Klemmen des Akkumulators aufgewandten elektrischen Arbeit. Der Wirkungsgrad des Bleisammlers beträgt 94 bis 96 %, der Nutzeffekt 75 bis 85 %.

Beispiel: Ein Akkumulator von 20 A.-Stunden Kapazität wird geladen und darauf sogleich bis zum Spannungsabfall entladen. Stromstärke und Spannung werden in beiden Fällen alle ½ Stunde gemessen.

1. Ladung. Dauer 9,2 Stunden,
mittlere Stromstärke 2,4 A.,
„ Spannung 2,16 Volt.

2. Entladung. Dauer 4,6 Stunden,
mittlere Stromstärke 4,5 A.,
„ Spannung 1,98 Volt.

Demnach zur Ladung erforderlich 9,2 . 2,4 A. = 22,08 A.-Stunden.
Bei der Entladung gewonnen 4,6 . 4,5 A. = 20,7 A.-Stunden.

$$\text{Wirkungsgrad: } \frac{20.7}{22.08} \cdot 100 = 93{,}7\,\%,$$

ferner erforderte die Ladung 9,2 . 2,4 . 2,16 Volt-Ampère-Stunden (Watt-Stunden) = 47,69, lieferte die Entladung 4,6 . 4,5 . 1,98 Watt-Stunden, d. i. = 40,99 Watt-Stunden.

$$\text{Nutzeffekt: } \frac{40.99}{47.69} \cdot 100 = 85{,}9\,\% \text{ Watt-Stunden.}$$

Um den Bleiakkumulatoren lange Lebensdauer in gutem Zustande zu gewährleisten, muß man dafür Sorge tragen, daß die aktive Masse in normalem Zustande bleibt. Dies erzielt man dadurch, daß man den Akkumulator niemals ungeladen längere Zeit unbenutzt stehen läßt, da sich sonst harte Bleisulfatkrusten an den Platten ansetzen, die beim Laden nur schwer und nur sehr allmählich angegriffen und in aktive Masse verwandelt werden [1]); aus demselben Grunde darf der Akkumu-

[1]) Die sulfatierten Bleisammlerplatten lassen sich nach Elektroch. Zeitschr. 5, p. 154 (1898) dadurch wieder brauchbar machen, daß man sie als positive Elektrode derart behandelt, daß mit aufsteigendem Kupferdraht versehene, amalgamierte Zinkplatten zwischen dieselben gebracht werden. Man bringt dazu 10%ige Zinksulfatlösung als Elektrolyten und schließt die Kette durch ein Galvanometer. Dabei bildet sich wieder festes poröses Blei; vom Zinksulfat werden die Platten durch Behandeln mit angesäuertem, dann reinem Wasser befreit, worauf sie wieder normal funktionieren.

Die Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke A.-G. vorm. Böse & Co. arbeiten nach D.R.P. Nr. 111 912 verbrauchte wirksame Masse dadurch auf, daß sie dieselbe waschen, trocknen, mit Alkalikarbonat das Bleisulfat in Karbonat umsetzen, digerieren und nach dem Trocknen auf 350—500° erhitzen.

lator niemals bis zur Erschöpfung entladen werden. Die Hagener Werke haben einen „Melder“ konstruiert, welcher bei zu tiefer Entladung des Akkumulators und ebenso auch bei zu starkem Lade- und Entladestrom durch Klingeln den Wärter aufmerksam macht und nach Ablauf von 5 Minuten auf einer sichtbaren Scheibe eine Registrierung vornimmt, falls die mißbräuchliche Behandlung des Sammlers nicht bereits abgestellt ist. Die Fig. 70 zeigt schematisch die Konstruktion eines solchen „Melders“.

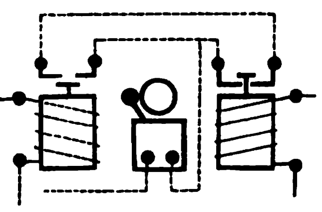


Fig. 70. „Melder“ zur Kontrolle von Ladung und Entladung der Akkumulatoren.

Ferner hat man heftige Erschütterungen von der Batterie fern zu halten, weil dadurch Masse von den Platten herabfallen kann. Endlich sind Kurzschlüsse zu vermeiden und ist dafür Sorge zu tragen, daß die Platten stets ganz mit Säure bedeckt sind, indem man verdunstetes Wasser ergänzt.

Ein längere Zeit nicht gebrauchter Akkumulator entladet sich allmählich selbst, muß also von Zeit zu Zeit geladen werden, damit er nicht Schaden leidet (cf. S. 89).

Je ununterbrochener der Bleiakkumulator in Tätigkeit ist, umso sicherer arbeitet er. Die Haltbarkeit guter Bleisammler ist groß, aber nicht unbegrenzt; die positiven Platten verlieren allmählich ihre wirksamen Massen und zerfallen schließlich, indem sie durchformiert werden.

Messung der elektrischen Grössen an Bleisammlern.

Nachdem man erkannt hat, daß die positiven und die negativen Elektroden in den Akkumulatoren in verschiedener Weise sich an den Reaktionen beteiligen, hat man das anfängliche Prinzip, die beiden Plattensorten entweder vollkommen identisch oder doch nur mit geringen Abweichungen voneinander zu konstruieren, aufgegeben und für jede Elektrode eine ausgeprägte besondere Bauart eingeführt. Es genügt daher nicht, das Gesamtverhalten einer Zelle zu ermitteln, sondern man muß sein Augenmerk auf das Verhalten in Bezug auf Kapazität, Leistungsfähigkeit, elektromotorische Kraft, Klemmenspannung, Widerstand u. s. w. jeder einzelnen Elektrode richten [1]).

Eine genügend genaue und rasch zum Ziele führende Meßmethode von diesen Gesichtspunkten aus ist nach Schoop die folgende: Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschieht mittels eines guten Galvanometers; durch Vergleichung der beobachteten Nadelausschläge mit dem Ausschlag eines Normalelementes ergeben sich die Spannungen.

Um den Widerstand eines Akkumulators z. B. während der Entladung zu bestimmen, ist es nötig, neben der Spannung des offenen auch die Spannung des in Entladung befindlichen Elementes und die Stromintensität der Entladung zu kennen. Ist E die Klemmspannung des Sammlers in Ruhe, d. h. bei geöffnetem Stromkreise, E_1 diejenige in einem bestimmten Zeitpunkte der Entladung, ferner J die diesem

[1]) Genaue Meßmethoden s. in dem zitierten Werke von Dolezalek, S. 108 ff.

Zeitpunkte zugehörige Entladungsstromstärke, r der zu diesem Zeitpunkte vorhandene innere Widerstand des Akkumulators, so ist

$$r = \frac{E - E_1}{J}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Klemmenspannung E_1 so rasch nach dem Schlusse des Elementes ermittelt werden kann, daß eine nachweisbare Polarisation an den Elektroden nicht auftritt.

Die sich im aktiven Materiale der Platten z. B. bei der Entladung vollziehenden chemischen Veränderungen spielen sich mit ziemlicher Geschwindigkeit ab, und anstatt daß wie bei vielen Primärelementen die Elektroden die auf denselben abgesetzten Ionen allmählich innerhalb leicht zu verfolgender Zeiten absorbieren, findet beim Akkumulator, wenigstens innerhalb weiter Grenzen bei der Entladung und bei nicht zu abnorm großen Stromstärken, keine wahrnehmbare „Erholung" der elektromotorischen Kraft aus obigem Grunde statt. Umgekehrt geht auf der teilweise entladenen positiven Platte nach Unterbrechung des Stromkreises hauptsächlich eine Diffusionserscheinung vor sich, indem das an der Platte gebildete Wasser in die verdünnte Schwefelsäure diffundiert. Man darf daher die Bestimmung des Widerstandes (beim Entladen) so vornehmen, daß man zuerst die elektromotorische Kraft während der Entladung mißt, dann den Stromkreis öffnet und sofort wieder die elektromotorische Kraft bestimmt. Da die Unterbrechung der Entladung bei jeder Messung wenige Sekunden nicht übersteigt, können diese kleinen Pausen vernachlässigt werden, und die Entladung geht, praktisch genommen, kontinuierlich vor sich.

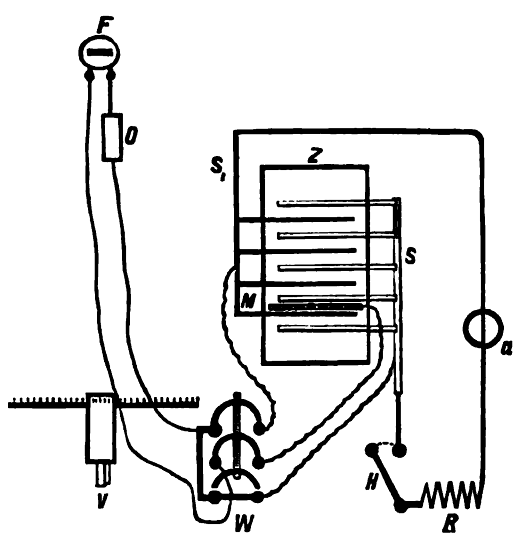


Fig. 71. Versuchsanordnung zur Messung der elektrischen Größen des Bleisammlers.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 71 [1]) dargestellt: F ist das Galvanometer; O der Vorschaltwiderstand von 10 000 Ohm; Z die zu untersuchende Akkumulatorzelle, in welcher S die negative, S_1 die positive Plattensektion vorstellt. H ist ein Stromunterbrecher; R der äußere Widerstand, durch welchen die Entladung erfolgt; W eine Wippe und M ein Meßgitter aus Kupferdraht. (Ein starkes Kupferdrahtnetz mit nicht zu engen Maschen ist durch einen Ebonitrahmen eingefaßt, dessen Dicke sich nach der Distanz der Akkumulatorplatten voneinander richtet und so gewählt ist, daß die Meßplatte noch bequem zwischen zwei benachbarte Platten eingeschoben werden kann.)

[1]) Nach Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894, p. 235.

Durch Umkippen der Wippe nach vorn zeigt das Galvanometer die Spannung zwischen der positiven Elektrode und dem Meßgitter an; beim Kippen der Wippe nach der entgegengesetzten Richtung gibt der Ausschlag des Galvanometers die Spannung zwischen der negativen Sektion und dem Meßgitter. Durch Addition beider Werte findet man die Klemmenspannung der Zelle.

Wird nun durch Schließen des Hebels H der Stromkreis durch den Widerstand R geschlossen, wobei das Ampèremeter a die Stromstärke anzeigt, so kann das Zurückgehen des Ausschlags in dem Augenblicke beobachtet werden, da der Stromkreis geschlossen wird. Sofort wird nun die Wippe umgekippt und auch die Spannung zwischen der positiven Sektion und der Meßplatte beobachtet.

Die nachfolgenden Messungen werden in umgekehrter Weise gemacht, nämlich zuerst die Spannungen bei der Entladung beobachtet und darauf durch kurzes Unterbrechen des Stromkreises die Spannungen bei geöffnetem Kreise.

Nun bezeichne

e die Spannung zwischen der positiven Sektion und der Meßplatte bei offenem Stromkreise,

ε die Spannung zwischen der positiven Sektion und der Meßplatte bei geschlossenem Stromkreise,

e_1 die Spannung zwischen der negativen Sektion und der Meßplatte bei offenem Stromkreise,

ε_1 die Spannung zwischen der negativen Sektion und der Meßplatte bei geschlossenem Stromkreise.

Dann ist

$e + e_1 = E$ die Klemmenspannung des Akkumulators in Ruhe,

$\varepsilon + \varepsilon_1 = E_1$ die Klemmenspannung des Akkumulators bei der Entladung.

Der Widerstand (inbegriffen ist auch der scheinbare, durch etwaige Polarisation der Platte bewirkte Widerstand) des Elementes kann nun in drei Teile zerlegt werden. Den Widerstand des Elektrolyten zwischen den Platten kann man aus der Entfernung der Platten voneinander, dem Querschnitt des Flüssigkeitsvolumens zwischen den Platten und der Konzentration der verdünnten Schwefelsäure berechnen; derselbe sei w_0. Ist w_1 der Widerstand, den die positive Elektrode insgesamt dem Durchgange des Stromes entgegensetzt, w_2 der Widerstand der negativen Elektrode, so ist

$$r = w_0 + w_1 + w_2$$

$$w_1 = \frac{e - \varepsilon}{J} - \frac{w_0}{2}; \quad w_2 = \frac{e_1 - \varepsilon_1}{J} - \frac{w_0}{2}.$$

Auf diese Weise lassen sich die Widerstände und die Widerstandsänderungen der einzelnen Platten beobachten.

Man darf bei den Bleischwammplatten, wenigstens während einer beträchtlichen Zahl von Ladungen und Entladungen, annehmen, daß der Widerstand der leitenden Unterlage, gewöhnlich eines Bleigitters, konstant bleibt, so daß die Aenderungen des Widerstandes der Platten sich nur auf das Schwammblei beziehen. Seine Widerstandsänderung

beruht einerseits auf einer molekularen Umlagerung, die dasselbe im Laufe der Zeit erleidet, und dann auf der damit in Zusammenhang stehenden Loslösung des Schwammes von der leitenden Unterlage.

Ebenso darf man, jedenfalls für die erste Zeit der Untersuchung, den Widerstand der leitenden Unterlage der Superoxydplatte als konstant annehmen. Auch hier findet mit der Zeit eine Zunahme des Widerstandes statt, da die Masse während der elektrischen Arbeit eine Lockerung erfährt und sich in eine weiche, breiartige Masse umwandelt.

Während des Gebrauches nimmt die elektromotorische Kraft bei beiden Elektroden etwas ab; ebenso vermindert sich die Kapazität der negativen Platte langsam, indem der Bleischwamm auf eigentümliche Art zusammenschrumpft. Bei Gitterplatten zeigen sich nach einer bestimmten Arbeitsleistung des Akkumulators die z. B. würfelförmigen Bleischwammfüllungen durch diagonale Risse gespalten, und man sieht, daß der Bleischwamm, der früher den Raum vollkommen ausfüllte und überall fest am Gitter haftete, jetzt mehr oder weniger sich von der Unterlage losgelöst hat. Damit ist eben eine Aenderung der elektrischen Größen, elektromotorischen Kraft, Kapazität und Widerstand verbunden. Diese Aenderungen lassen sich durch Messungen verfolgen, lange bevor sie dem Auge sichtbar sind.

Bei den Messungen ist schließlich noch Rücksicht zu nehmen auf die Temperatur der Zelle, wodurch sowohl elektromotorische Kraft wie Kapazität beeinflußt werden.

Störend auf diese Untersuchungen wirkt einmal die bereits erwähnte Aenderung in der Konzentration der Schwefelsäure, die, in verschiedenen Schichten verschieden, den Anlaß zu Flüssigkeitsketten gibt, sowie die durch den chemischen Prozeß hervorgerufene Abscheidung von Wasser an den Platten, wodurch eine mechanische Diffusion der im aktiven Materiale befindlichen Flüssigkeit in die umgebende Schwefelsäure entsteht, die ruckweise vor sich zu gehen scheint und durch Veränderung des Widerstandes auch eine solche der elektromotorischen Kraft bedingt. Diese Fehlerquellen lassen sich vermeiden durch eine nicht zu langsame Zirkulation der Elektrolyten in den Zellen, die auch für den praktischen Gebrauch von Akkumulatoren von Vorteil ist, da die besprochenen Einflüsse sich ja bei der Benutzung ebenfalls geltend machen (s. o.).

Die Messung von Kapazität und Nutzeffekt[1]) wird gleichzeitig ausgeführt. Zu diesem Zwecke wird die bis zum Spannungsabfall entladene Zelle mittels einer konstanten Stromquelle (am besten größeren Batterie) unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes und eines Ampèremessers mit konstanter Stromstärke geladen und in kurzen Zeitintervallen ihre Klemmenspannung gemessen. Als Meßinstrument dient zweckmäßig ein gutes Präzisionsvoltmeter oder Torsionsgalvanometer, doch muß dasselbe, um Fehler durch Uebergangswiderstände zu vermeiden, mittels besonderer Klemmen direkt an die Pole der Zelle angelegt werden. Hat die Spannung den höchsten Wert erreicht, so hört man mit dem Laden auf und entladet die Zelle durch einen Regulierwiderstand bis zum normalen Spannungsabfall (S. 87). Die Spannungsablesungen müssen bei Beginn und am Schluß der

[1]) Nach Dolezalek, l. c.

Ladung und Entladung, wo die Klemmenspannung sich schnell ändert, in Zeitintervallen von einigen Minuten abgelesen werden. Ladung und Entladung werden zweckmäßig mehrfach mit derselben Stromintensität vorgenommen, ehe man die Kapazität mißt; ein solches Vorgehen ist unbedingt erforderlich, wenn der Sammler längere Zeit unbenutzt gestanden hat. Das Produkt der in Stunden gemessenen Entladedauer mit der Entladungsstromstärke ergibt die Kapazität, das Verhältnis der Volt-Ampère-Stunden (Watt-Stunden) bei der Entladung zu den für die Ladung erforderlichen den Nutzeffekt.

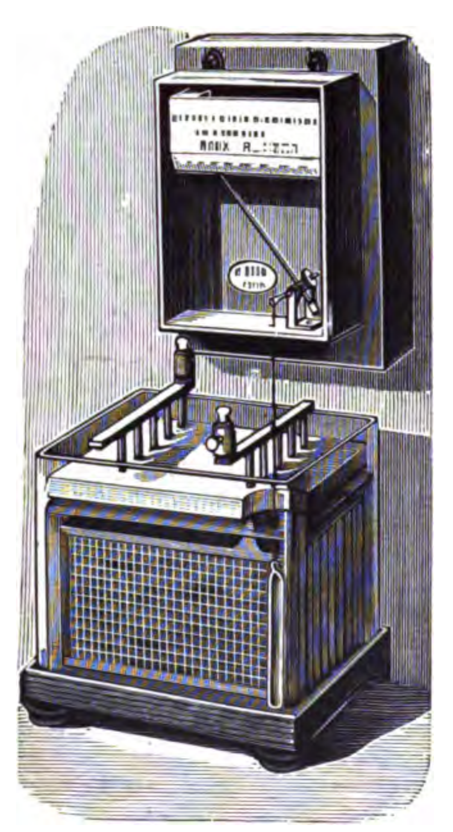


Fig. 72. Ladungs- und Entladungsanzeiger für Akkumulatoren.

Bei zu geringer Kapazität ist festzustellen, welche der Elektroden die schlechte Arbeit verrichtet; es sind dazu die Spannungsänderungen der einzelnen Elektroden während der Entladung gegen eine Hilfselektrode getrennt zu messen. Als Hilfselektrode eignet sich eine kleine stromlose Superoxyd- oder Bleischwammplatte. Die fehlerhafte Elektrode gibt sich durch ein vorzeitiges Abfallen der Spannung zu erkennen.

Den Kapazitäts- und Nutzeffektsbestimmungen sind stets Angaben über Temperatur, Säuredichte und Säurevolum beizufügen, da dieselben die Resultate beeinflussen.

Zur Messung des jeweiligen Lade- bezw. Entladungszustandes des Sammlers kann auch die Dichte der Schwefelsäure benutzt werden, da die Konzentration der Säure beim Laden ansteigt, beim Entladen sinkt. Verbindet man demgemäß ein Aräometer mit einer Anzeigevorrichtung, so kann man an einer dafür ermittelten Skala jeden Augenblick feststellen, wie weit Ladung und Entladung vorgeschritten sind (Fig. 72)[1]).

Die Genauigkeit solcher Registrierapparate kann indessen nicht groß sein, da das spezifische Gewicht der Säure in verschiedenen Schichten des Akkumulators verschieden ist. Denn die beim Laden frei werdende Säure sinkt an den Platten nach unten, so daß am Boden eine schwerere Säure lagert, als sich in den oberen Schichten befindet; die Diffusion vollzieht sich aber nur sehr langsam.

Die Hagener Akkumulatorenfabrik[2]) hat einen Elektrizitäts-

[1]) Aus Wilke, Elektrizität. Spamer, Leipzig 1895.
[2]) D.R.P. Nr. 78299. L. Schröder in Hagen i. W.

zähler als Ladungs- und Entladungsanzeiger in Anwendung gebracht. Derselbe (Fig. 73), welcher Vorwärts- und Rückwärtsgang gestattet, besitzt einen Zeiger AC, welcher auf der Zeigerwelle nur durch Reibung festgehalten, sonst aber frei drehbar ist. Sobald nun die Ladung einen bestimmten Betrag erreicht hat, hält ein Anschlagstift G bezw. F den Zeiger fest. Dadurch ist ermöglicht, an dem Stande des Zeigers den jeweiligen Ladungszustand eines Akkumulators in Bruchteilen seiner Kapazität, unabhängig von etwa vorausgegangenen Ueberladungen, zu erkennen. Hierzu kann noch ein zweiter Zeiger BC treten, welcher ebenfalls in einer bestimmten Stellung durch eine Sperrvorrichtung MN festgehalten wird. Sobald eine bestimmte obere oder untere Ladungsgrenze erreicht ist, wird diese Sperrung ausgelöst und zwar durch Stift S des ersten Zeigers. Es zeigt alsdann der zweite Zeiger BC den Betrag der Ueberladung bezw. der unterhalb der normalen Grenze fortgesetzten Entladungen. Die Vorrichtung kann noch mit einem Signal- bezw. Registrierapparate oder mit beiden verbunden werden [1]).

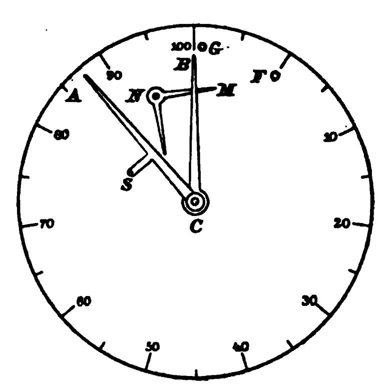


Fig. 73. Ladungs- u. Entladungsanzeiger für Akkumulatoren.

Die Herstellung der Bleischwammplatten.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß chemisch reines Zink von verdünnter Schwefelsäure nur wenig angegriffen wird, daß aber schnelle Auflösung und lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, wenn man der Säure einige Tropfen Kupfervitriol- oder besser Platinchloridlösung zufügt. Ihren Grund hat diese Tatsache in der Ausscheidung von metallischem Kupfer bezw. Platin aus der Salzlösung und auf das Zink, wodurch galvanische Elemente entstehen, unter deren Einflusse die Zersetzungserscheinungen lebhaft von statten gehen [2]).

Wie das Zink verhalten sich nun auch andere Metalle, die unter gewöhnlichen Verhältnissen von Säuren wenig angegriffen werden. Wenn z. B. in der eben geschilderten Weise ein Element Blei—Platin entstanden ist, so wird verdünnte Schwefelsäure eine lebhafte Wasserstoffentwicklung unter Lösung von Blei hervorrufen. Denkt man sich nun einen Akkumulator, dessen Bleischwammplatten solche fremden Metalle enthalten, so ist es klar, daß derselbe schnell durch Selbstentladung seine aufgespeicherte Energie verlieren wird, ja, daß bei einigermaßen erheblichen Mengen fremder Metalle eine normale Ladung überhaupt zur Unmöglichkeit werden muß.

Es sind nun nicht alle Metalle eine Gefahr für den Sammler, sondern nur diejenigen, welche elektronegativer sind als Blei. Ferner

[1]) Cf. Schaltungsvorrichtung zur Ladung von Sammelbatterien in Mehrleiteranlagen. Siemens & Halske, D.R.P. Nr. 62 432 u. 77 159.

[2]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 146, p. 265 (1868).

ist zu beachten, daß die Selbstentladung nur dann einen praktisch in Frage kommenden Wert erreichen kann, wenn die Wasserstoffentwicklung an demselben leichter erfolgt als an Blei. Nach Nernst und Caspari[1]) beträgt nun die Spannungsdifferenz einer Bleischwammplatte gegen eine Wasserstoffelektrode in Schwefelsäure von 1,15 spez. Gew. 0,33 Volt[2]); es werden also nur solche Metalle zur Selbstentladung der Bleielektrode führen können, deren Entwicklungsspannungen für Wasserstoff kleiner sind als 0,33 Volt; es sind dies die folgenden:

Platin, platiniert . .	0,005 Volt (am gefährlichsten)
Gold.	0,02 „
Eisen	0,08 „
Platin, blank . . .	0,09 „
Silber	0,15 „
Nickel	0,21 „
Kupfer	0,23 „

Die Materialien für die Bleisammler — Bleimetall und Bleioxyd — müssen demgemäß ebenso wie die zur Verwendung kommende Schwefelsäure auf Abwesenheit der oben genannten Metalle geprüft werden.

Es ist indessen nicht nur auf chemische Reinheit, sondern auch auf physikalische Beschaffenheit Rücksicht zu nehmen; beispielsweise ist „Silberglätte“, selbst bei vollkommener Abwesenheit fremder Metalle, für Akkumulatoren nicht geeignet, weil die kleinen gelben Schuppen bei der Reduktion einen wenig porösen und ungleichartigen Schwamm liefern. Je größer aber die Porosität, umso größer kann, unter sonst gleichen Verhältnissen, die Ladungs- und Entladungsstromdichte sein, da die Diffusion des Elektrolyten und die Absorption der Ionen umso rascher vor sich gehen.

Man bestimmt daher auch das spezifische Gewicht der Bleioxyde und eventuell den Feinheitsgrad.

Zur Bestimmung des ersteren wägt man eine leere Literflasche; dann füllt man dieselbe mit dem zu untersuchenden Pulver und stößt so lange sanft auf eine Unterlage, bis das Bleioxyd, welches immer wieder bis zur Marke aufgefüllt wird, nicht mehr zusammensickert. Nach 100maligem Aufstoßen pflegt sich das Volum nicht mehr zu ändern, so daß die Flasche mit Inhalt wieder gewogen werden kann, wodurch man das Gewicht eines Liters des betreffenden Oxydes findet.

Von Pulvern gleicher Feinheit ist das mit dem geringsten Volumgewicht das geeignetste.

Um den Feinheitsgrad festzustellen, siebt man eine gewogene Probe durch Seidengaze, welche pro Quadratzentimeter ca. 5000 Maschen enthält. Je feiner das Oxyd ist, umso besser. Fühlt sich das Pulver zwischen den Fingern gleichmäßig weich an, so kann die Bestimmung des Feinheitsgrades unterbleiben.

Bei Bleisulfat, welches in sehr guter Beschaffenheit z. B. aus

---

[1]) Nernst und Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, p. 89 (1899).

[2]) Für eine feste Bleiplatte liegt die Entwicklungsspannung für Wasserstoff bei 0,64 Volt, also viel höher als für Schwammblei, deshalb tritt die Wasserstoffentwicklung im überladenen Akkumulator stets an der Masse, nie am Bleigitter auf (Strasser u. Gahl, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 11 (1900).

Bleinitratlösung und Schwefelsäure erhalten wird, ist, um eine schnelle Zerstörung der Bleiträger zu vermeiden, auf absolute Abwesenheit von Salpetersäure zu achten.

Zum Füllen, „Pastieren", der Bleigitter müssen diese von Fett und Staub gereinigt werden, was durch Abbürsten der Gitter mit Kalkmilch und nachfolgendes Abspülen mit Wasser geschieht. Die danach getrockneten Platten haben ein mattes, graues Aussehen.

Je nachdem die Paste aus Bleioxyd, Mennige, Bleiorange oder einer Mischung eines oder mehrerer dieser mit Bleisulfat bestehen soll, verwendet man als Bindemittel Schwefelsäure verschiedener Konzentration oder Glyzerinschwefelsäure (2 l englische Schwefelsäure, 1 l Glyzerin und Wasser bis zur gewünschten Dichte); selten werden Dextrin, Invertzucker, Melasse, saure Alkalisulfate u. s. w. angewendet (vergl. o. S. 82).

Man nimmt z. B. folgende Verhältnisse[1]:

1. 4 kg Bleiglätte und 870 ccm Schwefelsäure von 1,175 spez. Gew. für 33 Plattenfüllungen.
2. 4 kg Bleiorange und 1150 ccm Schwefelsäure von 1,185 spez. Gew. für 38 Plattenfüllungen.
3. 4 kg Mennige und 625 ccm Schwefelsäure von 1,185 spez. Gew. für 25 Plattenfüllungen.
4. 4 kg Bleiorange und 1130 ccm Glyzerinschwefelsäure von 1,175 spez. Gew. für 36 Plattenfüllungen.
5. 4 kg einer Mischung aus $^3/_4$ Glätte und $^1/_4$ Sulfat und 1000 ccm Glyzerinschwefelsäure von 1,175 spez. Gew. für 34 Plattenfüllungen.

Da die Paste sehr schnell abbindet, dürfen nicht zu große Mengen auf einmal bereitet werden. Die Herstellung der Paste wie das Pastieren der Platten kann mit maschineller Hilfe geschehen, wird aber meist mit der Hand ausgeführt.

Die Herstellung der Gitterfüllungen geschieht in folgender Weise: Das zu füllende Gitter wird auf eine mattgeschliffene Glasplatte gelegt und der steife zähe Bleioxydbrei mit einem eichenen Spatel in die Maschen des Gitters gepresst. Die Platte wird abgezogen, umgekehrt auf das Glas gelegt und nun auch von der anderen Seite bestrichen, um die Paste überall möglichst gleichmäßig anzubringen. Darauf werden die Platten so auf Holzgestelle gesetzt, daß die Plattenfläche senkrecht steht und auf beiden Seiten von der Luft bestrichen wird. Dem Entstehen von Rissen wird durch Walzen der frisch gefertigten Platten vorgebeugt; schwindet die Paste dennoch, so wird sie wiederholt mit Schwefelsäure getränkt.

Nach ein- bis zweitägigem Trocknen an der Luft kommen die Elektroden 12 Stunden lang in Schwefelsäure von spez. Gew. 1,05, worauf sie getrocknet werden und zum Formieren fertig sind.

Mitunter wird an Stelle der Bleioxyde auch sogleich fein verteiltes Blei zur Gitterfüllung verwendet[2]). Dasselbe wird entweder mit verdünnter Schwefelsäure zum Teig angerührt und, wie der Oxydbrei, in die Gitter eingestrichen, oder es wird trocken in die Gitterfüllung gebracht und die erforderliche Kohäsion durch nachheriges Anfeuchten der Platten zu erzielen gesucht.

Beim Formieren der auf dem einen oder anderen Wege hergestellten

[1]) Nach Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894/95, p. 414.

[2]) Verfahren zur elektrolyt. Herstellung von fein verteiltem Blei. Berlin. Akkumul.-Fabr.; vormals E. Correns & Co. D.R.P. Nr. 71431, 71679, 74905.

Platten erfährt die Masse der positiven Elektroden infolge Ueberganges zu Superoxyd eine Volumvermehrung, wobei bei unnachgiebigen Platten ein Zerreißen derselben oder ein Abbröckeln der aktiven Masse eintreten muß. Diesem Uebelstande kann, wie wir sahen, auf verschiedene Weise entgegengearbeitet werden. Zur schnelleren Bildung von Superoxyd ist beim Formieren ein Zusatz von Chlorat und namentlich Perchlorat zur Schwefelsäure empfohlen worden [1]) und wird auch vielfach verwendet.

Die Schwefelsäure für Bleiakkumulatoren.

Aus den im vorigen Abschnitt erörterten Gründen muß die Schwefelsäure, welche als Elektrolyt im Bleiakkumulator fungiert, chemisch rein sein; sie darf weder Metalle (Platin, Gold, Eisen u. a.) noch Arsen, Chlor, Salpeter- und salpetrige Säure enthalten. Am besten eignet sich die bei der Konzentration der Schwefelsäure in Platinretorten übergehende Destillatsäure.

Zur Prüfung auf Chlorverbindungen verdünnt man 5 ccm der konzentrierten Säure mit 100 ccm Wasser und fügt einige Tropfen einer 20 %igen Silbernitratlösung hinzu. Es darf keine sofortige Opaleszenz oder gar Trübung eintreten.

Auf Arsen und Metalle untersucht man durch Vermischen von 5 ccm der konzentrierten Säure mit 100 ccm Wasser und Zufügen von 50 ccm reinem Schwefelwasserstoffwasser; es darf auch nach 12stündigem Stehen kein Niederschlag ausgeschieden sein [2]).

Auf Eisen prüft man durch Uebersättigen mit Ammoniak; es darf auch nach einigen Minuten keine Trübung eintreten. Die Reaktion zeigt Eisen bis zu einem Gehalt der Säure von 0,008 % Fe an [3]).

Auf Stickstoffoxydverbindungen prüft man, indem man gleiche Volumina konzentrierte Säure und Wasser mischt und zu der heißen Lösung einen Tropfen schwacher Indigolösung fügt: die blaue Färbung darf im Laufe einiger Minuten nicht verschwinden.

Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt bei $\frac{15^0}{4^0}$ = 1,15 spez. Gew. = 18,8° Bé = 20,91 Gewichtsprozent.

Da die Schwefelsäure an den chemischen Vorgängen im Akkumulator Teil nimmt, so darf deren Menge, will man nicht einen hohen inneren Widerstand erzeugen, nicht zu gering sein; auf 1 Ampère-Stunde Kapazität sollen nicht weniger als 25 ccm verdünnte Schwefelsäure kommen.

Die für die Vorgänge im Akkumulator nötige Menge Schwefelsäure berechnet sich wie folgt: Das elektrochemische Aequivalent des Bleies in Amp.-Stunden ist 3,87 g, d. h. ein Strom von 1 A. scheidet in 1 Stunde 3,87 g metallisches Blei aus einer Bleiverbindung ab oder führt bei umgekehrter Richtung 3,87 g metallisches Blei in eine Bleiverbindung über. Für 1 A.-Stunde werden also verbraucht:

Bleischwamm . . (an der — Platte) 3,87 g,
Bleisuperoxyd . . (an der + Platte) 4,47 g,
H_2SO_4 (an beiden Platten zusammen) 3,67 g

[1]) D.R.P. Nr. 90446.
[2]) Herstellung der Schwefelsäure für Akkumulatoren. H. M. Sayers, Elektrotechn. Anz. 1894, 11, p. 1364 n. West. El.
[3]) Elbs, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 261 (1900).

(entsprechend 16,75 g der obigen verdünnten Schwefelsäure, die tatsächlich gebraucht wird); erzeugt:

$PbSO^4$ . . . (auf beiden Platten) 11,33 g.

Je größer die Flüssigkeitsmenge ist, umso weniger macht sich die durch die Reaktion bei der Entladung eintretende Verdünnung der Säure geltend. Für kleine tragbare Batterien, die häufig an verschiedenen Stellen gebraucht werden oder für solche, die nicht sorgfältig überwacht werden können, bringt die Anwendung der Schwefelsäure mancherlei Unannehmlichkeiten mit sich. Man hat sie daher durch eine gallertartige Füllung, die aus Natriumsilikat und verdünnter Schwefelsäure hergestellt wird, ersetzt.

Bei der Herstellung der Gallerte muß auf bestimmte Vorschriften sorgsam acht gegeben werden [1]). Als Material gebraucht man Asbestfasern, Natronwasserglas und reine Schwefelsäure von 1,22 spez. Gew.

Die Asbestfasern werden erhalten, indem man Asbesttafeln zwei Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,10 kocht; die Tafeln zerfallen in einen Teig, welchen man abfiltriert und mit destilliertem Wasser auswäscht.

Das Natronwasserglas muß frei von Chlor sein. Da es dieser Anforderung gewöhnlich nicht genügt, so muß es davon befreit werden. Zu dem Zwecke mischt man dasselbe in einem eisernen Gefäße, welches später gleichzeitig als Kathode dient, mit dem gleichen Volum Wasser und stellt in diese Lösung eine mit einer Mischung von gleichen Raumteilen dieser Wasserglaslösung und kaustischer Sodalösung von 1,25 spez. Gew. gefüllte Tonzelle, in welcher sich eine Eisenplatte als Anode befindet, worauf man elektrolysiert. Das Flüssigkeitsniveau muß in beiden Gefäßen gleich hoch sein. Beim Einwirken des Stromes wird das Chlor an das Eisen der Anode gebunden und das gebildete Eisenchlorür durch die alkalische Lösung zersetzt, so daß nach einiger Zeit die außen befindliche Wasserglaslösung chlorfrei ist.

Zur Darstellung der Gallerte gießt man 18 l Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 in ein Gefäß von Glas oder Ebonit, fügt 450 g noch feuchter Asbestfasern, die jedoch nicht mehr als $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser enthalten dürfen, hinzu, rührt so lange, bis die Masse möglichst homogen ist und setzt dann schnell, ebenfalls unter Umrühren, $4\,^1/_2$ l der Wasserglaslösung von 1,2 spez. Gew. zu. Die Mischung, welche klar sein muß und keine festen Flocken enthalten darf, wird jetzt so lange gerührt, bis sie ein öliges Aussehen bekommt, dann werden die Elemente, deren Platten vorher mit Säure getränkt sind, gefüllt und während 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Während dieser Ruhezeit verdickt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und bildet am Ende derselben eine feste Gallerte. Dieselbe behält ihre Eigenschaften lange, wenn sie durch eine Schicht verdünnter Schwefelsäure vor dem Austrocknen und Rissigwerden bewahrt wird.

Die Kapazität bleibt bis zur 400. Ladung konstant und nimmt dann langsam ab, bis sie bei der 800. auf die Hälfte gesunken ist.

Kurzschlüsse unter den Platten sind ausgeschlossen.

Ein Nachteil dieser Füllung besteht in ihrem größeren Widerstande, der nahezu doppelt so groß ist wie der der Schwefelsäure von

[1]) Schoop, Elektrotech. Anz. 1894, p. 1021.

1,2 spez. Gew.; daher wird auch der Energieverlust fast doppelt so groß als bei einem Sammler mit reiner Säure.

Die Theorie des Bleisammlers [1].

Chemische Theorie. Die chemischen Vorgänge, die sich im Bleisammler während der Ladung und Entladung abspielen, lassen sich in die gewöhnliche Form der umkehrbaren Reaktionen bringen: Bei der Ladung wird Bleisulfat elektrolytisch einerseits in Blei, anderseits in Bleisuperoxyd übergeführt, bei der Entladung findet der umgekehrte Vorgang statt:

$$PbO^2 + Pb + 2H^2SO^4 \rightleftarrows 2PbSO^4 + 2H^2O.$$

Verfolgt man die beiden Vorgänge in den einzelnen Phasen, so beginnt die Ladung mit der Elektrolyse der Schwefelsäure, die in die Ionen 2H und SO^4 zerfällt:

$$1.\ H^2SO^4 = 2H^{\cdot} + SO^{4''}.$$

Das negative Ion SO^4 tritt an der positiven Platte mit dem dort befindlichen Ueberzuge von Bleisulfat unter Zuhilfenahme von Wasser in Reaktion und erzeugt Bleisuperoxyd und Schwefelsäure:

$$2.\ PbSO^4 + SO^{4''} + 2H^2O = PbO^2 + 2H^2SO^4.$$

Der als Ion frei gewordene Wasserstoff (1. Gleichung) wandert zur negativen Elektrode und reduziert dort das Bleisulfat zu Blei, wobei ebenfalls Schwefelsäure frei wird:

$$3.\ PbSO^4 + 2H^{\cdot} = Pb + H^2SO^4.$$

Bei der Entladung treten die umgekehrten Vorgänge ein; an der negativen Elektrode wird der Bleischwamm unter Entbindung von Wasserstoff zu Bleisulfat:

$$I.\ Pb + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2H^{\cdot}.$$

Der Wasserstoff reduziert an der positiven Platte das Bleisuperoxyd und die umgebende Schwefelsäure erzeugt Sulfat:

$$II.\ PbO^2 + 2H^{\cdot} + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2H^2O.$$

Der Nachweis, daß die chemischen Vorgänge im Bleisammler sich wirklich im Sinne der obigen Gleichungen abspielen, ist in folgender Weise erbracht worden.

Streintz [2]) stellte die Bildung von PbO^2 an der positiven Elektrode dadurch sicher, daß er die elektromotorische Kraft der verschiedenen Bleioxyde gegen eine Zinkelektrode bestimmte; er fand für Pb/PbO^2 — Zn den Wert 2,41 Volt. Dieselbe Potentialdifferenz zeigt aber eine geladene positive Akkumulatorplatte gegen Zink.

Untersuchungen von Tribe und Gladstone führten bereits 1883 zu dem Resultate, daß sich Bleisulfat bei der Entladung in wachsenden Mengen bildet und das normale Produkt an beiden Elektroden ist; diese Ergebnisse wurden 1890 von Ayrton bestätigt. Die quantitative Sulfatbildung an beiden Elektroden im Sinne unserer Gleichungen ist vielfach angezweifelt worden, doch geht sie mit Sicherheit aus den

[1]) Literatur: Dr. Friedrich Dolezalek: Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle a. S. 1901.

[2]) Streintz, Wied. Ann. Phys. 38, p. 344 (1889).

Messungen von Aron[1], v. Kohlrausch und Heim[2], sowie Mugdan[3] hervor. Dieselben zeigten, daß den Forderungen unserer Gleichung entsprechend beim Laden tatsächlich 2 Vol. Wasser verschwinden und 2 Vol. Schwefelsäure gebildet werden, und daß beim Entladen die umgekehrten Verhältnisse statthaben. Daß diese Sulfatbildung primär an beiden Elektroden erfolgt, ergibt sich aus den unten besprochenen thermochemischen Untersuchungen von Streintz und Tscheltzow, sowie aus vergleichenden Messungen von Dolezalek über die Größe der Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Säuredichte.

Die Tatsache der Bildung von Wasser und dessen elektromotorischer Wirksamkeit ist von Dolezalek noch besonders erwiesen worden durch Messungen der elektromotorischen Kraft der einzelnen Akkumulatorelektroden gegen eine Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Säuredichten. Man erhält so nämlich die beiden galvanischen Kombinationen $PbO^2 - H^2$ und $Pb - H^2$, in denen sich bei Stromentnahme folgende chemische Reaktionen abspielen:

$$PbO^2 + H^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2H^2O$$
$$Pb + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2.$$

In beiden Elementen wird also bei Stromlieferung $1H^2SO^4$ verbraucht, in dem $PbO^2 - H^2$ Elemente aber außerdem noch $2H^2O$ gebildet. Die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Ketten unterscheiden sich nun bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration nur durch die Aenderung, welche die Bildungsenergie des Wassers in Schwefelsäure verschiedener Konzentration erfährt. Die danach berechneten elektromotorischen Kräfte stimmen mit den direkt beobachteten völlig überein, so daß auch hieraus sich die Richtigkeit der obigen Gleichung für den tatsächlichen Verlauf der chemischen Vorgänge im Bleisammler ergibt.

Merkwürdig ist, daß die Kombination $Pb - H^2SO^4 - PbO^2$, wie sie im Bleiakkumulator vorliegt, eine Spannung von 2 Volt besitzt, obwohl die Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden bereits bei 1,7 Volt schwache, bei 1,9 Volt kräftige Gasentwicklung an beiden Polen zeigt[4]. Man sollte danach a priori annehmen, daß ein Element mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt über 1,7 Volt Spannung unmöglich liefern könne. Daß der Bleisammler dies dennoch leistet, hat in folgendem seinen Grund[5]. Bei der Zersetzung eines Elektrolyten ist außer der mindestens aufzuwendenden Spannung noch ein additives Glied hinzuzufügen, welches einer spezifischen Eigenschaft des Elektrodenmaterials Rechnung trägt und welches umso größer ist, je geringere Mengen von Wasserstoff das Elektrodenmetall zu absorbieren vermag; die Arbeit, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen an einer Metallfläche erforderlich ist, scheint demnach mit der Okklusionsfähigkeit stark abzunehmen. Im Vergleich zu anderen Metallen vermag nun Blei sehr wenig bezw. keinen Wasser-

[1] Aron, Elektrot. Zeitschr. 1883, p. 58 u. 100.
[2] Kohlrausch und Heim, Elektrot. Zeitschr. 1889, p. 327.
[3] M. Mugdan, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 309 (1899).
[4] W. Nernst, Zeitschr. f. Elektr. 1900.
[5] Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, p. 89 (1899).

stoff zu okkludieren; daher ist die Arbeit, die zur Bildung von Wasserstoffblasen erforderlich ist, an einer Bleifläche erheblich größer als an einer Platinfläche, und so kommt es, daß bei der Elektrolyse verdünnter bleisulfathaltiger Schwefelsäure nicht Wasserstoff, sondern Blei entsteht. Dieses abnorme Verhalten des Bleies ist der Grund, warum die Elektrolyse im Bleisammler nicht die mit dem geringsten Arbeitsaufwande zu gewinnenden Produkte, sondern solche mit einem weit größeren Energieinhalt, nämlich Pb und PbO^2 anstatt Knallgas liefert; dieses tritt erst auf, wenn alles Bleisulfat verbraucht ist, d. i. bei einer Spannung von ca. 2,3 Volt.

Thermodynamische Theorie. Der geladene Akkumulator enthält die ihm durch den Ladungsprozeß mitgeteilte Energie in Form potentieller chemischer Energie, welche bei Stromabgabe wieder zu elektrischer Energie wird. Die einen chemischen Prozeß begleitende Energieänderung wird durch die Reaktionswärme gegeben. Die Reaktion im Akkumulator liefert eine gewisse Menge elektrischer Energie, die quantitativ in Arbeit umgesetzt werden kann und nach Helmholtz als „freie Energie" zu bezeichnen ist. Nach dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie besteht nun zwischen der Wärmetönung U einer Reaktion und der Aenderung an freier Energie A die Beziehung

$$A = U + T\frac{dA}{dT}, \qquad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

wo T die absolute Temperatur und $\frac{dA}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten der Arbeitsfähigkeit des Systems bezeichnet.

Wir beziehen nun die Wärmetönung auf 1 g-Aequivalent reagierender Substanz, welches nach dem Faradayschen Gesetz zu seiner Umsetzung 96540 Coulomb gebraucht, und erhalten, indem wir mit E die elektromotorische Kraft des Bleisammlers bezeichnen

$$A = 96540 \,.\, E \text{ Volt-Coulomb.}$$

Da nun 1 Volt-Coulomb äquivalent 0,239 g-cal.[1]) ist, so ergibt der zweite Hauptsatz

$$E = \frac{U}{23073} + T\frac{dE}{dT} \text{ Volt.} \qquad \ldots \ldots \quad 2)$$

Den Wert von U haben Streintz[2]) und Tscheltzow[3]) bestimmt. Wir folgen dem ersteren. Eine direkte kalorimetrische Bestimmung der Reaktionswärme war wegen des sehr langsamen Verlaufes der Reaktion der festen Stoffe PbO^2 und Pb nicht ausführbar; Streintz bestimmte deshalb die Reduktionswärme des PbO^2 durch ein Gemisch von wässriger schwefliger Säure und Salzsäure, wobei PbO^2 in $PbSO^4$ übergeht. Die Wärmetönung dieser Reaktion ergab sich zu

$$PbO^2 + H^2SO^3 \text{ aq.} = PbSO^4 + \text{aq.} + 76\,700 \text{ cal.} \quad \ldots \quad 3)$$

Die Oxydationswärme der schwefligen Säure ist nach Thomsen:

$$H^2SO^3 \text{ aq.} + O = H^2SO^4 \text{ aq.} + 63\,600 \text{ cal.} \quad \ldots \quad 4)$$

[1]) 0,2362 nach Jahn.
[2]) Streintz, Wied. Ann. Phys. **53**, p. 698 (1899).
[3]) Tscheltzow, Compt. rend. **100**, p. 1458 (1885).

Die Subtraktion der Gleichungen 3 und 4 ergibt:

$$PbO^2 - O + H^2SO^4 \text{ aq.} = PbSO^4 + \text{aq.} + 13100 \text{ cal.} \quad . \quad 5)$$

Die Oxydation des Bleis zu Bleioxyd und seine Neutralisation zu Sulfat gibt nach Thomsen:

$$Pb + O + H^2SO^4 \text{ aq.} = PbSO^4 + \text{aq.} + 73700 \text{ cal.} \quad . \quad . \quad 6)$$

Durch Addition von Gleichung 5) und 6) ergibt sich so die Wärmetönung der Akkumulatorreaktion zu:

$$PbO^2 + Pb + 2H^2SO^4 \text{ aq.} = 2PbSO^4 + \text{aq.} + 86800 \text{ cal.} \quad . \quad 7)$$

Die bei dieser Berechnung zu Grunde gelegten thermochemischen Werte von Thomsen beziehen sich auf sehr verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4 auf ca. 400 Vol. H^2O); für die Berechnung der elektromotorischen Kraft des Bleisammlers mit der gebräuchlichen Säuredichte von 1,15 ($1H^2SO^4 + 21H^2O$) haben wir von obigem Werte eine Verdünnungswärme von 1600 cal. in Abzug zu bringen. Wir erhalten dann

$$2U = 85200 \text{ cal.}; \; T = 290; \; \frac{dE}{dT} = + 0{,}4 \,.\, 10^{-3}.$$

Daraus berechnet sich die elektromotorische Kraft zu E = 1,96 Volt, während die Beobachtung 1,99—2,01 Volt ergibt.

Um die **Entstehung der elektromotorischen Kraft im Bleisammler** zu erklären, nimmt Le Blanc[1]) eine gewisse Löslichkeit des Bleisuperoxyds in Wasser an; das gelöste Superoxyd soll dann mit Wasser unter Bildung vierwertiger Pb-Ionen und OH-Ionen reagieren; erstere geben bei der Entladung zwei elektrische Ladungen an die Elektrode ab und verbinden sich mit einem SO^4-Ion zu festem Sulfat. An der negativen Platte werden gleichzeitig die zwei Ladungen, welche an der Superoxydplatte dem Elektrolyten entzogen werden, demselben in Gestalt von einem zweiwertigen Pb-Ion wieder zugeführt, welches sich mit einem SO^4-Ion ebenfalls zu $PbSO^4$ (fest) vereinigt. H- und OH-Ionen treten zu Wasser zusammen. Der Entladungsvorgang ist demnach folgendermaßen zu schreiben:

$$PbO^2 + 2H^2O = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH'$$
$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb + 2SO^{4''} = 2PbSO^4$$
$$4OH' + 4H^{\cdot} = 4H^2O.$$

Der umgekehrte Vorgang tritt bei der Ladung ein. Die zwei wertigen, aus dem Sulfat stammenden Pb-Ionen der positiven Platte werden elektrisch geladen und in vierwertige Pb-Ionen übergeführt, welche mit Wasser PbO^2 bilden, sobald ihre Konzentration den der Löslichkeit des Superoxyds entsprechenden Betrag erreicht hat. Die zweiwertigen Pb-Ionen an der negativen Platte gehen durch Abgabe ihrer Ladungen in Metall über. Der Ladungsvorgang läßt sich demnach folgendermaßen schreiben:

---

[1]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, s. a. Elbs, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 71 (1896).

$$2\,PbSO^4 \text{ fest} = 2\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,SO^{4\prime\prime}$$
$$2\,Pb^{\cdot\cdot} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb$$
$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' = PbO^2 + 2\,H^2O$$
$$4\,H^{\cdot} + 2\,SO^{4\prime\prime} = 2\,H^2SO^4.$$

Bezüglich des Vorganges an der positiven Sammlerelektrode unterscheidet sich von Le Blancs Anschauung diejenige von Liebenow[1]). Derselbe geht von der Tatsache aus, daß Bleioxyd in Alkalien löslich ist und daß bei der Elektrolyse aus dieser Lösung Bleisuperoxyd an der Anode abgeschieden wird; er nimmt daher in der Lösung Anionen $PbO^{2\prime\prime}$ an, welche sich nach Abgabe ihrer Ladungen in Moleküle verwandeln. Die Existenz solcher Superoxydionen zeigen Liebenow und Strasser dadurch, daß in alkalischer Lösung das Blei der Richtung des positiven Stromes entgegenwandert, also Bestandteil der Anionen ist. Das Natriumplumbit wird demnach nach der Gleichung

$$Na^2PbO^2 = 2\,Na^{\cdot} + PbO^{2\prime\prime}$$

dissoziiert. Elbs (l. c.) hält diese Versuche nicht für beweisend, weil die Akkumulatorenvorgänge sich nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung abspielen; indessen sieht die moderne Lösungstheorie zwischen alkalischer und saurer Lösung nur quantitative, nicht aber qualitative Unterschiede, so daß mit dem obigen Nachweis die Existenz von $PbO^{2\prime\prime}$-Ionen auch in saurer Lösung als erwiesen angenommen werden muß.

Nach Liebenow spielt sich der Entladungsvorgang also derart ab, daß an der positiven Platte $PbO^{2\prime\prime}$-Ionen in Lösung gehen; diese ist aber an diesen Ionen gesättigt und so reagieren dieselben mit den $H^{\cdot}$-Ionen der Säure:

$$PbO^{2\prime\prime} + 4\,H^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + 2\,H^2O.$$

Die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen vereinigen sich mit dem $SO^{4\prime\prime}$-Ion der Säure zu festem $PbSO^4$.

An der negativen Platte besteht der Vorgang in Uebereinstimmung mit Le Blancs Theorie in dem Uebergang von Blei in den Ionenzustand.

Bei der Ladung findet der umgekehrte Vorgang statt, indem an der negativen Elektrode die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, an der positiven Platte die $PbO^{2\prime\prime}$-Ionen aus der Lösung abgesetzt werden; sie werden ergänzt durch Dissoziation bezw. Hydrolyse des an den Polen befindlichen festen Sulfats:

$$PbSO^4 \text{ fest} = Pb^{\cdot\cdot} + SO^{4\prime\prime};\; Pb^{\cdot\cdot} + 2\,H^2O = PbO^{2\prime\prime} + 4\,H^{\cdot}.$$

Beide Theorien, sowohl die von Le Blanc wie die von Liebenow, erklären die Vorgänge im Akkumulator durchaus reversibel und im Sinne unserer oben entwickelten chemischen Theorie.

[1]) Liebenow, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 420 u. 653 (1896), s. a. Loeb, daselbst 2, p. 495 u. 3, p. 100.

Akkumulatoren mit anderen Metallen.

Der Bleiakkumulator ist nicht das Ideal eines elektrischen Sammlers, welches die Aufspeicherung eines Maximums von Energie in möglichst kleinem Raume und Gewichte verlangt. Die Energie ist proportional der Elektrizitätsmenge, welche im Sammler steckt, sowie seiner elektromotorischen Kraft; die erstere ist wieder dem elektrochemischen Aequivalente der angewandten Stoffe proportional. Der erste Faktor ist in dem Bleiakkumulator sehr ungünstig groß, deshalb sucht man eifrigst nach anderen zur Aufspeicherung von elektrischer Energie praktisch verwendbaren Metallen. Leider hat sich noch keine der vielen vorgeschlagenen Kombinationen bewährt. Zunächst versuchte man die negative Platte des Bleisammlers durch das leichtere Zink zu ersetzen und gelangte so zum Blei-Zink-Sammler, der, obwohl er seit einer Reihe von Jahren in verschiedenen Konstruktionen [1]) versucht worden ist, sich noch nicht zur Dauerverwendung hat durchringen können. 1884 erbaute Regnier einen solchen Sammler; derselbe war wie ein Bleiakkumulator eingerichtet, nur standen statt der Bleischwammplatten den Bleisuperoxydplatten Zinkelektroden gegenüber. Bei einem Gewichte der Superoxydplatte von 8,2 kg, der Zinkplatte von 1,4 kg und des Elektrolyten von 4,4 kg lieferte der Sammler bei völliger Entladung mit 25 Amp. und anfänglicher Klemmenspannung von 2,36 Volt ca. 150 Amp.-Stunden.

Ein Haupthindernis für die praktische Verwendung dieses Sammlers war die Auflöslichkeit des Zinks in der Schwefelsäure auch während der Ruhe des Akkumulators. Neuere Patente haben diese Schwierigkeit durch Verwendung von amalgamierten Zinkplatten zu beseitigen gesucht. So erhielt Meserole ein D.R.P. Nr. 41838 auf „eine Sekundärbatterie, bei welcher die mit einem elektrolytisch gebildeten Ueberzuge von Zink-Quecksilber versehene positive Elektrode und die aus peroxydiertem Blei bestehende negative Elektrode in einen Elektrolyten tauchen, der zusammengesetzt ist aus einer Lösung von Quecksilbersalzen und Zinksalzen (Sulfaten), und der etwas freie Schwefelsäure enthält, wobei die Unterlage für den Zink-Quecksilberniederschlag aus einer dünnen, mit Blei versteiften Zinkplatte besteht und die negative Bleiplatte amalgamiert sein kann“.

Der Kupfer-Zink-Akkumulator erschien eine Zeitlang als brauchbare Lösung des Problems. Bereits im Jahre 1883 konstruierte Lalande [2]) ein Element, welches aus einer positiven Elektrode von Eisen, Kupfer, Kohle etc., umgeben von Kupferoxyd und einer negativen amalgamierten Zinkelektrode mit Kalilauge als Elektrolyten bestand. Dieses Element sollte regenerierbar, also ein Sammler sein. Die Firma Mix & Genest in Berlin [3]) stellte dasselbe in folgender Form her: Der Boden eines gußeisernen, mit Kalilauge gefüllten Gefäßes in bauchiger Topfform wurde mit Kupferoxyd bedeckt und das Gefäß durch einen aus nicht-

[1]) Böttcher in Leipzig D.R.P. Nr. 21174 von 1882; Benjamin in New York D.R.P. Nr. 34456 von 1885; Amer. Patente Nr. 359877, 359934, 364660, 381941, 401291, 401289, 401290.

[2]) D.R.P. Nr. 22702. Lalande und Chaperon, Bull. Soc. chim. Paris **40**, p. 173.

[3]) Elektrotechn. Anz. 1894, p. 706, 778; Elektrochem. Zeitschr. **1**, p. 109.

leitendem Materiale hergestellten Deckel luftdicht verschlossen. An dem Deckel hing in der Kalilauge eine horizontale, amalgamierte Zinkspirale, welche die negative Elektrode bildete. Das gußeiserne Gefäß diente gleichzeitig als positive Elektrode.

Ein solches Lalande-Element, das mit 30 bis 40 %iger Kalilauge gefüllt war, hatte eine elektromotorische Kraft von 0,897 Volt, welche nach einiger Zeit auf 0,806 Volt sank. Mit einer neuen Lösung betrug die Spannung 1,1 Volt, der innere Widerstand 0,0075 Ohm.

Durch die Entladung ging das Kupferoxydul in Kupfer, das Zink in Zinkoxyd, das sich in der Kalilauge löste, über. Bei der Regeneration, die durch Laden mittels einer anderen Stromquelle vorgenommen werden konnte, trat der umgekehrte Prozeß ein: es entstand Kupferoxydul und Zink; dieses aber scheint sich immer nur schwammförmig abgeschieden zu haben, so daß es schlecht haftete und zu Boden fiel.

Auch andere Konstruktionen hatten kein großes Glück mit der Herstellung eines als Akkumulator brauchbaren Kupfer-Zink-Elementes; bei der Ladung wurde aus der Zinkoxydkalilösung zwar Zink auf den negativen Stahldrahtgazeelektroden abgeschieden, aber die Oxydation des Kupfers, welches aus dem zu einer Platte gepreßten Kupferoxyd herrührte, gelang nicht gut. Bei der Entladung lieferte ein Element 0,78 Volt Spannung, während die Ladung 1,02 Volt erforderte.

Eine größere Batterie, die auf dem unterseeischen Boote „Gymnote" verwendet wurde, hatte bei der Entladung eine Klemmenspannung von 0,87 Volt pro Zelle. Nach vierstündigem Betriebe aber traten Kurzschlüsse und sonstige Fehler auf. Ihr Wirkungsgrad betrug 86,5 % in A.-Stunden und 65 % in Watt-Stunden.

Auf 33 kg Gesamtgewicht entfiel 1 Pferdekraftstunde, während die Akkumulatoren der Electrical Power Storage Co. älterer Konstruktion ein Gewicht von 60 kg zur Abgabe einer Pferdekraftstunde benötigten.

Auch Edison verbesserte das Lalande-Element; er stellte die positive Platte aus gepreßtem Kupferoxyd her, das behufs Stromzuleitung mit einem Kupferrahmen umgeben war, und stellte sie zwischen zwei amalgamierte, nach unten konisch zulaufende Zinkplatten in einem mit Kalilauge gefüllten und mit einem Deckel verschlossenen Glasgefäße auf. Ein Element von 28 cm Höhe und 13 cm Durchmesser hatte eine Kapazität von 300 A.-Stunden; sein innerer Widerstand betrug 0,05 Ohm, seine Spannung am Anfange 0,9 Volt, nach kurzer Zeit 0,75 Volt, wobei dieselbe lange konstant blieb. Edison scheint an der Regenerierung des Elements gescheitert zu sein.

Böttcher gab der positiven Elektrode dadurch die nötige Porosität, daß er zu Platten gepreßtes Kupferoxyd durch kohlenstoffhaltige Stoffe reduzierte und dann wieder oxydierte. Um das Zink festhaftend und kristallinisch zu erhalten, ordnete er die beiden Elektroden übereinander horizontal an und überzog die Zinkplatte auf ihrer unteren, dem Kupferoxydul zugekehrten Seite mit einer isolierenden Schicht, weil sich das Metall hier stets schwammig abschied. Er erhielt dann auf der oberen Seite der Zinkplatte einen festen kristallinen Metallbeschlag[1]).

Seit einigen Jahren bringt die elektrotechnische Fabrik Um-

[1]) U.S.A.P. Nr. 543 372.

breit & Matthes in Leipzig unter dem Namen Kupronelement ein Kupferoxydul-Zinkelement (Fig. 74) in Natriumhydratlösung in den Handel, welches sich zu Laboratoriumsbatterien, galvanokaustischen Arbeiten, kleinen galvanotechnischen Anlagen und für kurz dauernde Beleuchtung gut eignet[1]).

Das Element enthält ein mit Kupferoxydul durchsetztes Kupferdrahtnetz, Natronlauge als Elektrolyten und Zink als Anode. Das Zink löst sich zu Zinkat, das Kupferoxydul wird zu Kupfer. Durch Stehen an einem warmen Ort wird die Kathode des Elementes stets wieder innerhalb 15 bis 20 Stunden in Kupferoxydul zurückverwandelt. Das Kupronelement hat einen sehr geringen inneren Widerstand und geringe Polarisation, seine elektromotorische Kraft ist = 0,8 Volt.

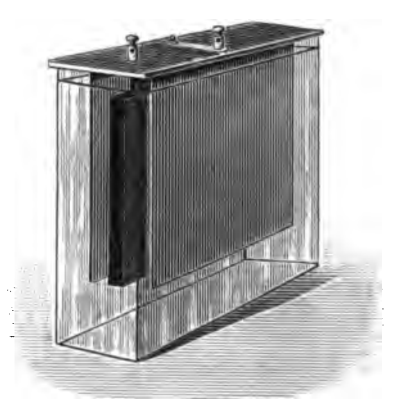


Fig. 74. Kupronelement.

Eine Zeitlang schien der von der Akkumulatorenfabrik A.-G. Hagen i. W. probeweise eingeführte Kupfer-Zinkakkumulator nach dem Patente von Wadell, Entz & Phillips[2]) erfolgreiche Aussichten zu bieten. Derselbe setzte sich ebenfalls aus der Kombination $Zn-KOH-Cu^2O$ zusammen; die chemischen Vorgänge beim Entladen und Laden werden durch folgendes Schema wiedergegeben:

$$Zn + 2\,KOH + Cu^2O \rightleftarrows Zn\,(OK)^2 + 2\,Cu + H^2O;$$

von links nach rechts gelesen, gibt die Gleichung den Reaktionsverlauf beim Entladen, von rechts nach links beim Laden wieder.

Da der Akkumulator, trotzdem er die auf ihn gesetzten Erwartungen nicht erfüllt hat, doch ein großes Interesse beanspruchen darf, so sei seine Einrichtung erläutert.

Die negativen Platten des Wadell-Entz-Sammlers sind einfache, stark verzinkte Stahlgewebe von $^1/_2$ mm Dicke. Die positiven Platten dagegen bestehen aus einer Art Kupferseil, die von je einem Baumwollsack umgeben sind[3]). Die ganze Anode ist aus einem Drahte hergestellt, welcher aus einem festen Kupferkern und einer Lage Kupferoxyd besteht; außerdem erhält sie ein Kupferdrahtnetzwerk, in dessen Maschen das Kupferoxyd eingebettet ist. Schließlich ist noch eine isolierende Hülle von geflochtener Baumwolle oder einem anderen passenden Stoffe vorhanden. Von diesem Drahte werden zwei Stücke genommen, nebeneinander gelegt und hierauf durch Umbiegen in der Weise zusammengefaltet, daß die einzelnen Falten eine Drahtmappe bilden, deren Stärke überall gleich der Drahtdicke ist. Die Drahtenden können entweder an der Oberkante oder in der Mitte abgeführt werden.

So entsteht eine rechteckige Platte, deren Oberkante die Anschlußenden der Drähte enthält. Der Draht wird in dieser Form durch einen U-förmigen isolierten Draht festgehalten, der an den Stellen, wo er die Bandfalten berührt, mit Garn oder dergl. festgebunden wird. Um die Matte in ihrer Ebene zu versteifen, werden zwei U-förmige, starke, isolierte Drähte über die Platten senkrecht

[1]) S. „Das Kupronelement" von Umbreit & Matthes, 1894. Herausgegeben von der Firma.

[2]) D.R.P. Nr. 68915, vom 27. Okt. 1891 ab.

[3]) Elektrotechn. Anz. 1894, 9, 145; Elektrochem. Zeitschr. 1, 244.

zur Faltenrichtung geschoben. Die Schenkel dieser Drähte werden sodann durch Garnschlingen derart befestigt, daß durch sie die Platte wirksam zusammengehalten wird.

Der Umrahmungsdraht ist unter der Platte zwischen den beiden starren, U-förmigen, isolierten Drähten nach unten eingebogen. Derselbe soll dadurch der Platte als Fuß dienen und sie gleichmäßig frei über dem Boden der Zelle tragen. Die Bindedrähte sind mit einem Ueberzuge von mit Kalk oder Wasserglas behandelter Baumwolle umflochten. Wenn ein solcher Draht in eine Lösung gebracht wird, welche Pottasche enthält, so wird er sehr steif und dauerhaft, da der Kalk und das Wasserglas in eine glasige, steinharte Masse verwandelt werden. Dies soll auch ganz bedeutend die Dauerhaftigkeit, sowie die Isolierfähigkeit erhöhen.

Die Elektroden hängen in einem Gefäße aus verzinktem Stahlblech.

Als Elektrolyt dient Zinkkalilauge; um dieselbe vor dem Kohlendioxyd der Luft zu schützen, sind die Gefäße luftdicht verschlossen, oder es wird wohl auch eine Oelschicht als Abschluß angewendet.

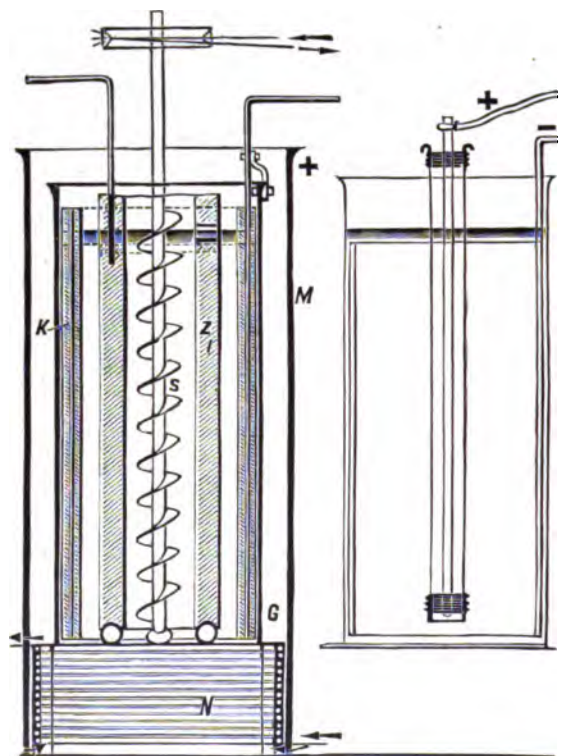


Fig. 75. Apparat zur Herstellung der Zinkkalilauge für Kupfer-Zink-Sammler.

Um bei der Ladung einen gut haftenden Zinkniederschlag auf der Kathode zu erhalten, ist eine Erwärmung des Elektrolyten auf ca. 50° erforderlich. Durch die Erwärmung soll bei der Ladung die Zirkulation der Zinkkalilauge vermehrt und gleichzeitig die Okklusion des Sauerstoffs durch das poröse Kupfer ohne Oxydbildung verhindert werden.

Zur Herstellung des Elektrolyten verfährt man in geeigneter Weise folgendermaßen:

In dem Kupfergefäße (Fig. 75) G steht[1], den Wandungen desselben sich anpassend, ein Zylinder aus Schwammkupfer K; innerhalb dieses der Zinkzylinder Z, welcher am unteren Ende auf einer Unterlage aus Magnesia aufliegt, welche denselben von dem Kontakte mit dem Kupfergefäße fernhält. Im Zentrum des Zinkzylinders ist eine Stahlschraube S plaziert, welche durch einen Schnurtrieb mit einem elektrischen Motor in Verbindung steht und mit veränderlicher Geschwindigkeit rotieren gelassen werden kann. Das Gefäß G steht auf einem zylindrischen Tonuntersatze, dessen Mantel mit einer Lage von Nickeldraht bewickelt ist. Ueber die ganze Anordnung ist eine Holzverschalung M gestülpt. Wenn ein Strom durch den Nickeldraht geleitet wird, erwärmt sich derselbe, und dadurch kann der ganze Apparat auf jeder gewünschten Temperatur gleichmäßig erhalten werden, indem durch Regulierung der Stromstärke im Nickeldrahte dieser mehr oder weniger erhitzt wird.

Nun wird der Elektrolyseur mit Kalilauge angefüllt, welche durch Auflösen

[1] P. Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 131, 205, 247.

von 1 Gewichtsteile technischen Kalihydrats in 1 Gewichtsteile destillierten Wassers erhalten wurde; der Motor wird in Gang gesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit in zirkulierende Bewegung setzt, und nun der Strom beim Kupfer eingeleitet, wobei die Stromdichte etwa 3 A. pro Quadratdezimeter wirksame Oberfläche des Zinkzylinders betragen soll. Falls die Kalilauge nicht schon beim Einfüllen eine Temperatur von 50 bis 60° C. hatte, wird sie im Apparate selbst zuerst auf diese Temperatur gebracht durch die elektrische Heizvorrichtung und mittels dieser während der ganzen Dauer der Elektrolyse auf wenigstens 50° erhalten. Es scheidet sich am Zink Wasserstoff aus, während das Schwammkupfer in Kupferoxydul übergeht. Sobald die Hauptmenge in der Weise oxydiert ist, wird der Strom unterbrochen. Man erkennt diesen Zeitpunkt daran, daß die Klemmenspannung des Apparates nahezu 1 Volt (nicht mehr) beträgt; durch einen Minimalausschalter läßt sich die Oeffnung des Stromkreises leicht automatisch bewirken, vorausgesetzt, daß die Stromquelle eine die Klemmenspannung des Elektrolyseurs nicht zu sehr überragende elektromotorische Kraft hat. (Ein einzelner Bleisammler mit ca. 2 Volt Spannung ist gut geeignet als Stromlieferant.) Sobald nämlich die Bildung des Kupferoxyduls beinahe beendigt ist, beginnt die Weiteroxydation desselben in schwarzes Kupferoxyd, das sich spurenweise in der Kalilauge auflöst, was vermieden werden muß, um die Möglichkeit von Kupferniederschlägen auf der Zinkelektrode zu verhüten.

Ist diese vorbereitende Operation beendet, so wird die Richtung des Stromes umgekehrt, so daß der Zinkzylinder Anode, die Kupferoxydulelektrode Kathode wird. Dabei wird anfangs die Stromdichte auf 5 A. pro Quadratdezimeter wirksame Zinkfläche und noch höher genommen; in dem Maße, als sich die Lauge mit Zink sättigt, vermindert man die Stromstärke. Die mäßig rasche Zirkulation der Lauge bewirkt, daß das Zink sich gleichmäßig auflöst und dieselbe schnell und vollkommen mit Zink gesättigt wird.

Die Kupferoxydulelektrode hat zweckmäßig eine solche Kapazität, daß sie als Depolarisator für eine Operation ausreicht[1]). Mit einem Aräometer überzeugt man sich von der herannahenden Sättigung und unterbricht den Strom, bevor die Trübung der Lauge beginnt.

Der Elektrolyt wird in Guttaperchagefäßen aufbewahrt, und der Apparat kann wieder mit neuer Lauge beschickt werden; der Strom wird umgekehrt, das Kupfer in Oxydul übergeführt u. s. w.

Um den Elektrolyt von Verunreinigungen, wie Chlor, Schwefelsäure, Spuren von Metallen, zu befreien, kann er einer elektrolytischen Reinigung unterworfen werden.

Von der Beschaffenheit des Elektrolyts hängt die regelmäßige und sichere Ladung des Sammlers außerordentlich ab. Ladung (nur bis zur Bildung von Kupferoxydul) und Entladung muß genau nach Vorschrift mit größter Aufmerksamkeit vorgenommen und verfolgt werden, weil sonst, wie erwähnt, Kupfer in Lösung gehen und zur Zinkelektrode gelangen kann, wodurch Lokalaktionen entstehen, welche die Ladung vernichten. Gewisse Zusätze zum Elektrolyt, wie Quecksilberoxyd (nach Aron)[2]), wirken solchen Schädigungen entgegen.

Jede Akkumulatorzelle enthält 6 Anoden und 7 Kathoden; die Dimensionen sind 320 mm Höhe, 205 mm Breite und 110 mm Tiefe. Das Gesamtgewicht einer Zelle beträgt ungefüllt 7 kg, gefüllt 14 kg, d. i. etwa die Hälfte einer Bleisammlerzelle von entsprechender Größe. Die Spannung einer Zelle ist 0,85 bis 0,88 Volt bei offenem Stromkreise, 0,8 bis 0,7 Volt bei der Entladung, je nach der angewandten Stromstärke und dem Grade der Entladung. Die Kapazität beträgt normal 250 Ampère-Stunden, maximal deren 300. Der Nutzeffekt beträgt etwa 60% an Volt-Ampère-Stunden.

Trotz vieler guter Eigenschaften hat sich der Kupfer-Zink-Sammler praktisch nicht bewährt; einmal war die unbedingt erforderliche Sorgfalt, die beim Laden in der Wärme beobachtet werden mußte, eine im Betriebe schwer zu erfüllende Forderung, dann aber war es auch wohl

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 20960.

[2]) S. a. Jungner, D.R.P. Nr. 114905 (1899).

unmöglich, immer den Punkt genau zu treffen und nicht zu überschreiten, bis zu dem ausschließlich unlösliches Cu^2O beim Laden sich bildete. Die Entstehung löslichen Oxydes aber führte zu einem Niederschlag von Kupfer auf Zink, dadurch zu Lokalaktionen, d. h. zur Selbstentladung und endlich zur Unmöglichkeit der Ladung des Akkumulators.

Versuche, in dem Kupfer-Zink-Sammler dadurch eine Verbesserung zu erzielen, daß man das Zink durch Kadmium ersetzte, sind 1887 von William Morrison und Louis Schmidt, sowie 1900 von Th. A. Edison[1]) gemacht worden. Letzterer hebt dabei hervor, daß man für den Akkumulator nur sehr wenig Natronlauge als Elektrolyten gebrauche, da dieser an den chemischen Vorgängen bei der Entladung im Gegensatz zur Schwefelsäure des Bleisammlers nicht teilnehme[2]). Da die Kombination Cd | KOH | Cu^2O nur höchstens eine elektromotorische Kraft von 0,38 Volt besitzt[1]), so stellte dieselbe zum mindesten keine Verbesserung dar.

E. W. Jungner hat einen praktisch versuchten Akkumulator der Kombination Kupfer-Alkali-Silbersuperoxyd, welcher eine elektromotorische Kraft von 0,7 Volt besitzt, gebaut[2]). Zur Herstellung der positiven Silbersuperoxydelektrode[3]) wird eine Paste aus fein verteiltem Silber und Chlorsilber auf Nickeldrahtnetz festgepreßt und nach dem Trocknen bis zum Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt. Darauf reduziert man zu Metall, entfernt das Chlor in einem elektrolytischen Bade aus Alkalilösung und bringt schließlich die Platte, die nun fein verteiltes Silber in gut zusammenhängendem Zustande enthält, als Anode in ein anderes Alkalibad. Es findet hier Oxydation zu Silberoxyd und teilweise zu noch höheren Sauerstoffverbindungen statt. Als negative Polelektrode benutzt man fein verteiltes Kupfer, das in ein Kupferdrahtnetz eingepreßt ist, oder Kadmium[3]). Zur Erzeugung des letzteren trägt man eine Paste aus Kadmiumoxyd und sehr verdünnter Ammoniumchloridlösung auf ein Kupferdrahtnetz auf. Die Platte wird nach dem Trocknen kürzere oder längere Zeit in Salmiaklösung getaucht und nach dem Erhärten als Kathode in ein Alkalibad gebracht.

Der Akkumulator soll auf 1 kg Gesamtgewicht 40 bis 50 Watt-Stunden bei 5 bis 10 Watt liefern. Anschaffung und Verzinsung desselben sind naturgemäß sehr hoch, so daß der Sammler schon ganz besondere und erhebliche Vorzüge besitzen müßte, um sich einzuführen. Bisher ist jedoch über solche Vorzüge nichts bekannt geworden.

Von größerer Bedeutung erscheinen die Vorschläge, welche als Masse der positiven Platte Nickeloxyd vorsehen. Alfred Dun in Frankfurt a. M. schlug 1885 bereits statt des Bleisuperoxyds und anderem auch die Oxyde von Nickel und Kobalt vor, und Camille Desmazures lehrte durch Zusatz von Chlorat zum Elektrolyten dieselben elektrolytisch aus den Metallen zu erzeugen. Die Kombination **Zink-Alkali-Nickeloxyd** Ni^2O^3 wurde dann 1899 T. v. Michalowski als Akkumulator patentiert[4]). Die Brauchbarkeit des Nickeloxyds für den gedachten Zweck fand Michalowski besonders darin, daß das Nickeloxyd aus dem Oxydul unter Wärmeabsorption entsteht: es ist eine

---

[1]) R. Gahl, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 775 (1901).
[2]) Jungner, D.R.P. Nr. 110210 von 1899.
[3]) D.R.P. Nr. 113726 von 1899.
[4]) D.R.P. Nr. 112351.

endothermische Verbindung. Daher wird bei der Entladung des Sammlers durch Reduktion von Ni^2O^3 zu NiO nicht nur nicht Wärme gebunden, sondern im Gegenteil Wärme (seine Bildungswärme) frei, weshalb, da erfahrungsgemäß die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente mit Alkali als Elektrolyt unabhängig von der Temperatur zu sein pflegt, nach der Thomsenschen Regel das Nickeloxyd als Depolarisator von allen Oxyden die höchste erreichbare elektromotorische Kraft liefern wird.

Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkte die beiden Kombinationen Zn—KOH—CuO und Zn—KOH—Ni^2O^3 [1]), so ergibt sich für erstere folgende Rechnung:

Der Bildungswärme des Zinkoxyds:	Zn + O	entspricht	1,80 Volt,
der zur Reduktion des Kupferoxyduls erforderlichen Wärme: .	Cu^2O — O	„	— 0,95 „
demnach verbleibt als nutzbare elektromotorische Kraft			0,85 Volt.

Für die letztgenannte Kombination dagegen erhalten wir in derselben Weise

$$Zn + O = 1{,}80 \text{ Volt}$$
$$Ni^2O^3 - O = + 0{,}04 \text{ „}$$

als nutzbare elektromotorische Kraft also 1,84 Volt.

Beide Oxyde des Nickels, NiO sowohl wie Ni^2O^3, sind in Kalilauge unlöslich und haben auch dadurch vor dem Kupfer-Zink-Element sehr viel voraus. Aber selbst dem Bleisammler ist der Zink-Nickeloxyd-Akkumulator darin überlegen, daß Ueberladung ebensowenig wie völlige Entladung oder Stehen im ungeladenen Zustande eine nachteilige Wirkung auf das Element äußert.

Erhebliche Schwierigkeiten waren zu überwinden, um brauchbare Platten zu erhalten. Als beste Methode erwies sich[2]) die folgende[3]): Ein dünnes Nickeldrahtgewebe wird als Kathode in eine Flüssigkeit gebracht, die außer dem Nickelsalze noch Zink- (oder Eisen-)salze enthält. Es schlägt sich auf dem Drahte eine Legierung als festes, graues, glänzendes Metall nieder, das bei einem Zinkgehalt von 10 bis 20% etwas elastisch, darüber spröde und brüchig ist. Dieses so präparierte Gewebe wird in konzentrierte Alkalilauge gestellt, in welcher durch Lokalaktion das Zink unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Es bleibt ein festes, kompaktes Nickelskelett zurück mit molekularen Poren an Stelle des Zinks. Dieses poröse Nickel wird dann durch Erhitzen in Sauerstoff oder konzentrierten, sauerstoffhaltigen Gasen (Luft, Stickoxyd) oder durch Tränken mit geschmolzenem Ammonnitrat und vorsichtigem Erhitzen oder auf anderem geeigneten Wege mit einem festhaftenden Nickeloxydüberzuge versehen.

R. Gahl hängt mit Nickelsalzen pastierte Elektroden zunächst in eine alkalische Lauge, um sie auf der Oberfläche mit einem Ueberzug von Nickelhydroxydul zu versehen, worauf sie in bekannter Weise

---

[1]) T. v. Michalowski hat im D.R.P. Nr. 128974 vorgeschlagen, die Alkalilauge in alkalischen Sammlern durch Alkali-Aluminiumlösung zu ersetzen, worin Zinkoxyd nicht löslich ist.

[2]) St. v. Laszczynski, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 823; Peters, Chem. Zeitschr. 1. p. 657 (1901).

[3]) Michalowski, D.R.P. Nr. 127662 von 1900.

in alkalischer Lauge elektrolytisch oxydiert werden. Die Oxydation soll nach der Vorbehandlung äußerst leicht von statten gehen[1]).

Die Kapazität der so hergestellten positiven Elektrode beträgt 25 A.-Stunden pro Kilo bei 20 A. Entladung, d. h. etwa das Doppelte der Bleisuperoxydelektrode. Der negative Träger kann aus amalgamiertem Stahlblech bestehen, auf welches aus konzentrierter Zinkatlösung elektrolytisch Zink niedergeschlagen wird. Eine Zelle mit zwei positiven Nickeloxydplatten 150 × 150 mm = 710 g und drei negativen Zinkamalgamplatten = 105 g, zusammen also 815 g Elektrodengewicht, gab bei Entladung 15 A. 1 Stunde lang bei einer mittleren Spannung von 1,60 Volt her; letztere erhöhte sich bei zweistündiger Entladung auf 1,65 Volt, bei dreistündiger auf 1,70 Volt[2]).

Die größte Schwierigkeit liegt in der Beschaffung einer geeigneten negativen Elektrode, da Zink bei der geringen Löslichkeit des Zinkates eine zu große Menge des Elektrolyten erfordert und demgemäß auch die Zelle sehr groß werden muß. Das aber ist ein sehr erheblicher Nachteil, da der „leichte" Akkumulator seine Hauptaufgabe als transportable Zelle zu erfüllen haben wird.

Laszczynski (l. c.) hat die folgende Kombination aufgebaut und untersucht. Er strich auf eine Zinkplatte eine Paste von Zinkkarbonat und Wasser und brachte dieselbe als Kathode in eine Lösung von Alkalikarbonat; als Anode diente eine Nickeloxydulplatte. Bei der Ladung werden die Kaliumionen am Zink, die Kohlensäureionen am Nickeloxydul entladen, man hat

$$\begin{array}{c} Zn\,CO^3 \quad - K^2CO^3 - 2\,NiO \\ +K^2 \swarrow \qquad \searrow CO^3 \\ \hline Zn - K^2CO^3 - \quad CO^2 \quad - Ni^2O^3 \end{array}$$

Es entsteht Zinkschwamm, Kohlensäure, die sich mit Kaliumkarbonat und Wasser zu Kaliumbikarbonat vereint, und Nickeloxyd. Das geladene Element hat demnach die Zusammensetzung $Zn - 2\,KHCO^3 - Ni^2O^3$. Bei der Entladung bildet sich Zinkkarbonat zurück. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist je nach der Menge des anwesenden Bikarbonats 2,10—2,20 Volt. Das Bikarbonat $KHCO^3$ liefert offenbar als Produkt der Dissoziation auch $H^{\cdot}$-Ionen, so daß Ladung und Entladung wie in wässriger Kohlensäurelösung stattfinden. Durch die Bildung von $HCO^{3\prime}$-Ionen aus den $CO^{3\prime\prime}$-Ionen wird die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen sehr herabgedrückt, so daß die Spannung des Elementes geringer ist, als sie etwa in Schwefelsäure wäre.

Praktisch ist diese Elementkombination nur deshalb unbrauchbar, weil eine konzentrierte Bikarbonatlösung auf Nickel lösend wirkt, so daß der Elektrolyt nach einigen Tagen Spuren von Nickel enthält, das sich auf dem Zink niederschlägt und hier zu Lokalaktionen Anlaß gibt.

Der **Akkumulator von Edison**[3]) besteht aus der Kombination Eisen (oder Kadmium[4])—Alkalilauge—Nickeloxyd und besitzt 1,3 bis 1,1 Volt Spannung.

Die Herstellung der Elektroden sieht Edison wie folgt[5]) vor: er mischt Eisenoxydul mit ¼ seines Gewichtes flockigen Graphit und Wasser und formt die Masse unter einem Drucke von 300 kg/qcm in ca. 7 × 1 cm große Blöcke[6]). In ähnlicher Weise werden aus Nickel-

[1]) Rudolf Gahl in Hagen i. W., D.R.P. Nr. 142714 von 1900.
[2]) Peters l. c.
[3]) Engl. Pat. Nr. 2490 vom 5. II. 1901 und Nr. 10505 vom 21. V. 1903.
[4]) Amer. Pat. Nr. 684205 u. 692507 von 1901.
[5]) Jahrb. f. Elektroch. 1902, p. 402; Chem. Zeitschr. 1, p. 658.
[6]) Cf. das D.R.P. Nr. 107727 von 1898 der Akkumulatorenwerke System Pollack.

oxydulhydrat mit Graphit die Blöcke für die positive Elektrode hergestellt. Diese Blöcke legt man in flache, durchlöcherte Kästchen („Taschen") aus dünnstem, vernickeltem Federstahlblech und setzt diese, nachdem sie mit je einem etwas tieferen Kästchen überstülpt sind, in die „Fenster" eines 0,625 mm starken, vernickelten Stahlblechgitters ein. Das Ganze wird schließlich einer Pressung von 90000 kg unterworfen, wodurch die „Taschen" fest in das Gitter eingefügt werden und gleichzeitig ihre Oberfläche eigentümlich gewellt wird. Diese Wellung ermöglicht eine gute Federwirkung, die der Ausdehnung und Zusammenziehung der arbeitenden Masse folgen soll.

Die positiven und negativen Elektroden sind konstruktiv ganz gleich ausgeführt; sie werden, durch Hartgummiisolation voneinander getrennt, in nickelplattierte Eisengefäße eingebaut.

Als Elektrolyt dient 25%ige Kalilauge.

Der Akkumulator gibt in $3\frac{1}{2}$stündiger Entladung 30,85 Watt-Stunden pro Zellenkilo[1]); der Nutzeffekt dürfte 60% nicht übersteigen, ist also recht schlecht.

Ueber das Verhalten des geladenen Akkumulators bei geöffnetem Stromkreise, sowie über seine Haltbarkeit ist nichts bekannt, obwohl diese Faktoren für die Brauchbarkeit des Sammlers ausschlaggebend sind. Es ist nämlich die Möglichkeit von Lokalaktionen zwischen dem Graphit und den wirksamen Massen der Elektroden durchaus nicht von der Hand zu weisen und die Unangreifbarkeit des Graphits durch naszierenden Sauerstoff in alkalischer Lösung ist nicht bewiesen. Weitere Lokalaktionen sind zu befürchten an den Lochrändern der positiven Massetaschen, an denen der Stahl freiliegt, sowie nach etwaigem Durchformieren der dünnen auf dem Stahl aufliegenden Nickelschicht.

Nach alledem muß man dem Edison-Akkumulator vorläufig sehr skeptisch gegenüberstehen.

Erwähnt sei noch, daß derselbe im Deutschen Reiche wegen seiner Abhängigkeit von den Patenten der Akkumulatorenfabrik System Pollack und von Michalowski nicht patentiert worden ist.

Der **Akkumulator von Auer von Welsbach**[2]) benutzt folgende reversible Kette: Zinkamalgam—Zinksulfat—Cero-Cerisulfat—Kohle; Elektrolyt ist eine schwachsaure Lösung des Doppelsalzes Cero-Zinksulfat, welches im Gegensatze zu reinem Cerosulfat durch Wasser nicht zu unlöslichen basischen Salzen hydrolysiert wird. Aus dem Cerosalz entsteht anodisch Cerisalz. Als Anode verwendet man Kohle in Form von Plättchen oder verwebten Fäden. Sie hängt als kurzes Prisma in einem oben und unten offenen Rahmen aus Zelluloid, gegen dessen Verstärkungsrippen sie durch eine obere als Stromleiter dienende, dünne graphitische Kohlenplatte gepreßt wird. An den Rahmen wird durch Zelluloid ein konkaves oder geneigtes Diaphragma aus Pergamentpapier oder dünnen Tonplatten gekittet. Das Ganze setzt man dann in ein Gefäß ein, auf dessen Boden als negative Polelektrode eine mit einem Stromleiter aus amalgamiertem Eisenblech versehene, durchlöcherte, etwa 1 mm dicke Platte aus Zink oder Zinkamalgam liegt,

[1]) Kenelly, Elektr. World a. Engl. 37, p. 867; Jahrb. f. Elektr. 1902, p. 404.

[2]) Engl. Pat. Nr. 21566 von 1901; cf. hierzu die Abhandlung von E. Baur und A. Gläßner, Ueber das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers. Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 534 (1903).

die mit Quecksilber bedeckt ist. Das Diaphragma schützt die negative Polelektrode, die auch aus Cadmium, Blei oder ihren Amalgamen bestehen kann, vor Kohlenteilchen, die sich von der Anode ablösen, zerstreut die vom Zink aufsteigenden Gasbläschen und verhindert, daß die bei der Ladung des Akkumulators gebildeten spezifisch schwereren oxydierten Verbindungen zu Boden sinken.

Da der Elektrolyt sich bei Beteiligung des Elements an der Anode rasch erschöpft, so muß derselbe fortwährend bewegt werden.

Ueber den praktischen Wert dieses sinnreich konstruierten Akkumulators liegen noch keine Nachrichten vor.

Elektrische Einheiten.

Dem elektrischen Maßsysteme liegt die Anziehungskraft zu Grunde, welche eine in einem Punkt vereinigt gedachte Masse von 1 g auf eine zweite, ebenfalls in einem Punkt vereinigt gedachte Masse von 1 g in der Entfernung 1 (= 1 cm) ausübt. Diese Kraft ist die Kraft 1 (1 Dyne).

Die Einheit der Arbeit ist das Joule; dieselbe ist $= 10^7$ Arbeitseinheiten im C(entimeter), G(ramm), S(ekunden)-System und für praktische Zwecke hinreichend genau dargestellt durch die Energie, welche in einer Sekunde durch ein internationales Ampère in einem internationalem Ohm aufgewendet wird.

Man führt das elektrische Maß auf die Wirkung des elektrischen Stromes auf eine Magnetnadel zurück und erhält so das absolute elektromagnetische Maß. Neben demselben waren lange noch verschiedene empirische Maße in Gebrauch; um der dadurch entstandenen Verwirrung ein Ende zu machen, hat der Kongreß der Elektriker zu Paris am 21. September 1881 beschlossen, daß das absolute elektromagnetische Maßsystem allgemein eingeführt und durch die Krafteinheit g-cm-sec ausgedrückt werden soll. Damit jedoch die praktischen Einheiten nicht zu klein seien, hat man statt cm den Erdquadranten 10^9 cm und statt der Grammmaße $\frac{1}{10^{11}}$ derselben als Einheiten für Länge und Maße gewählt. Als Einheit der Zeit bleibt die Sekunde, deren der mittlere Sonnentag 86 400 enthält.

Ein elektrischer Strom hat wie ein Magnet ein magnetisches Feld, da er auch auf eine Magnetnadel, auf einen Magneten wirkt und eine magnetisierende Wirkung auf weiches Eisen ausübt. Magnetismus und Elektrizität wirken nach demselben Gesetze. Denken wir uns nun einen kreisförmig gebogenen Stromleiter, in dessen Mittelpunkt sich ein Magnet vom Moment 1 befindet, so erhalten wir als die Einheit der Stromstärke denjenigen Strom, der, die Flächeneinheit umfließend, dieselbe Wirkung ausübt wie der Magnet.

In dem praktischen Maßsysteme gilt als **Einheit der elektrischen Stromstärke 1 Ampère** (1 Amp. = 1 A.). (Die „absolute" Einheit ist = 10 A.).

Das Ampère wird nach dem Reichsgesetz vom 1. Juni 1898[1]) dargestellt durch den unveränderten elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgange durch eine wässerige Lösung von Silbernitrat in einer Sekunde 0,001118 g Silber niederschlägt.

Die — praktische — Einheit der Elektrizitätsmenge erhält man, wenn die Stromstärke 1 A. 1 Sek. lang in einem Leiter ist, sie wird ausgedrückt durch 1 Coulomb = 1 Cb, wofür man auch wohl 1 Sekunde-Ampère (1 Sek.-A.) schreibt.

Die elektromotorische Kraft ist eine arbeitleistende Kraft, welche als Ursache des elektrischen Stromes gilt. Man bezeichnet sie auch als elektrische Spannung oder Potentialdifferenz[2]), wenn man sich die elektromotorische Kraft als an den Enden eines Stromkreises wirkend denkt.

Denkt man sich eine kreisförmige Strombahn von einem Strome i durchflossen und senkrecht zur Ebene des Kreisstromes eine Kraft K von irgend welchen magnetischen Maßen in so großer Entfernung ausgeübt, daß K konstant angenommen werden kann, so muß, wenn man den kreisförmigen Leiter gegen die wirksame Kraft der Magnete um ein Stück L bewegt, von außen her demselben eine Arbeitsmenge zugeführt werden. Die Arbeit ist aber gleich dem Produkt aus Kraft und Weg, also = K . L. Als Aequivalent für diese Arbeit tritt im Stromkreise elektrische Arbeit auf; diese sei allein durch die äußere Arbeit erzeugt; dann ist, wenn die Verschiebung um 1 (cm) in t-Sekunden vor sich geht, durch den Leiter die Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ geflossen. Die Elektrizitätsmenge ist aber keine Arbeit, sie wird es erst durch Zuführung des Faktors E (elektromotorische Kraft) und dadurch zum Aequivalent der äußeren Arbeit, so daß wir erhalten

$$Q \cdot E = K \cdot L$$

$$E = \frac{K \cdot L}{Q}.$$

Erfolgt die Bewegung gegen die Kraft 1 (1 Dyne) um die Länge 1 (1 cm) in der Zeit 1 (1 Sek.) oder mit der Geschwindigkeit 1, so erhalten wir die — absolute — Einheit der elektromotorischen Kraft oder der elektrischen Spannung. Als praktische Einheit gilt 1 Volt = 1 V., d. i. der 100 000 000fache Betrag der absoluten Einheit.

Wir schicken voraus, daß die Einheit des Widerstandes 1 Ohm heißt und gelangen dann zu folgender reichsgesetzlich festgelegten Definition des **Volt als Einheit der elektromotorischen Kraft. Dasselbe**

---

[1]) Reichsgesetzblatt Nr. 26, S. 905.

[2]) Potentialdifferenz und elektromotorische Kraft werden häufig als identische Begriffe angesehen. Das sind sie, streng genommen, nicht, wohl aber werden beide Größen im selben Maßsystem durch die gleiche Zahl ausgedrückt.

Wir definieren „Potentialdifferenz" als die Ungleichheit im elektrischen Zustande zweier Leiter oder Teile eines Leiters, durch welche ein Quantum Elektrizität von dem einen zum anderen getrieben wird. Wir messen die Größe dieser Potentialdifferenz durch die Anzahl von Arbeitseinheiten, welche wir aufwenden müssen, um die Einheit positiver Elektrizität von dem einen Leiter auf den anderen zu schaffen. Legen wir hierbei die elektromagnetische Elektrizitätseinheit zu Grunde, so erhalten wir die Potentialdifferenz im elektromagnetischen Maßsysteme ausgedrückt.

Die Potentialdifferenz ist die Ursache jener Strömung der Elektrizität, welche das Gleichgewicht wieder herzustellen und gleiches Potentialniveau auf den verbundenen Leitern herbeizuführen strebt.

Als elektromotorische Kraft dagegen bezeichnen wir jene Kraft, welche, das Gleichgewicht störend, Elektrizität von niederem Pontential auf höheres anhäuft. Die Größe dieser elektromotorischen Kraft messen wir durch die Größe der von ihr hervorgebrachten Potentialdifferenz.

Deshalb sind beide Größen durch dieselbe Zahl ausgedrückt.

wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft (E.M.K.), welche in einem Leiter, dessen Widerstand 1 Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von 1 Ampère erzeugt.

Die Einheit der elektrischen Arbeit oder des Stromeffekts ist 1 Watt = 1 Volt-Ampère (V.-A.). Ist keine andere Arbeit zu leisten, so tritt die elektrische Arbeit im Stromkreise als Wärme auf, und zwar erzeugt 1 Watt = 0,2362 g cal., woraus sich ergibt 1 g-cal. = 4,233 Watt.

Als Maß der Stromenergie dient 1 Volt-Coulomb (V.-Cb); dasselbe ist $= 10^7$ Erg $= \frac{1}{9,81}$ Meter-Kilogrgew. (Gravitationsmaß) und äquivalent mit 0,2362 Grammkalorien[1]).

Geht ein elektrischer Strom durch einen Leiter, so setzt dieser dem Durchgange des Stromes einen Widerstand entgegen, welcher sich durch Umwandlung elektrischer Energie in Wärmeenergie offenbart. Diesen Widerstand W definiert man als das Verhältnis der an einem Leiterstück wirkenden elektrischen Spannung E zu der dann in dem Leiter vorhandenen Stromstärke J, also $W = \frac{E}{J}$; **die praktische Einheit des elektrischen Widerstandes ist 1 Ohm (1 Ω). Es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtendem Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt.**

Die Einheit der Kapazität (Ladungs- oder Fassungsvermögen) heißt 1 Farad; dasselbe ist dadurch bestimmt, daß 1 Coulomb in 1 Farad 1 Volt gibt.

Die Stromdichte ist der Quotient aus Stromintensität (in Ampère) und zur Wirkung kommender Elektrodenoberfläche, als deren Einheit das Quadratmeter oder, für kleinere Versuche, das Quadratdezimeter gilt.

$$D = \frac{A}{O}.$$

Als Maß für die Elektrizitätsmenge wird auch das Produkt aus der Anzahl der A. und der Zeiteinheit benutzt. Man drückt sie meist in A.-St., d. h. Ampère-Stunden, aus. Es bedeutet 1 A.-St. diejenige Elektrizitätsmenge, welche bei einer Stromstärke von 1 A. im Laufe von 1 Stunde einen beliebigen Querschnitt der Strombahn durchfließt.

Als Maß für die Arbeit eines Stromes dient das Produkt aus Stromstärke, Spannung und Zeit; es wird ausgedrückt in V.-A.-St. oder kürzer W.-(Watt-)St.

Der V. internationale Kongreß für angewandte Chemie hat in Berlin am 8. Juni 1903 beschlossen, für die elektrische Maßeinheiten folgende Zeichen zu verwenden:

Variable.

p, P gewöhnlicher und osmotischer Druck.
v Volumen.
T abs Temperatur.
t Zeit.

[1]) Jahn, Z. phys. Chem. **26**, p. 386 (1898).

δ Dichte.
Δ Dampfdichte, bezogen auf Luft.
$\pi_0, \varphi_0, \vartheta_0$ kritische Größen (Druck, Volum, Temp.).
π, φ, ϑ reduzierte Zustandsgrößen (Druck, Volum, Temp.).
Q Wärmemenge.
U innere Energie.
a Atomgewicht ($O = 16$).
M Molekulargewicht ($O_2 = 32$).
c spez. Wärme.
cp, cv spez. Wärme bei konst. Druck bezw. Volum.
$\left.\begin{array}{l}Cp = cpM \\ Cv = cvM\end{array}\right\}$ Molekularwärme bei konst. Druck bezw. Volum.
N Brechungskoeffizient.
$\varkappa$ Leitfähigkeit in Ohm pro cm-Würfel.
η Normalgehalt (gr-Aequivalente pro ccm).
$\Delta = \frac{\varkappa}{\eta}$ molek. Leitvermögen.
$\Delta\infty$ molek. Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung.
γ Dissoziationsgrad.
K Gleichgewichtskonstante des Gesetzes der chem. Massenwirkung.
E Spannung.
W Widerstand.
J Stromintensität.
ε Einzelpotential, Zersetzungsspannung.
ε_h Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode.
ε_c Potential gegen eine normale Kalomelelektrode.

Konstante.

R Gaskonstante pro Mol.
A mech. Wärmeäquivalent, 41.98×10^6 erg. pro 15^0-gr-cal.
F Valenzladung (96540 Coulombs pro gr-Aequivalent).

Abkürzungen im Text.

Mol für gr. Moleküle; 2n. H_2SO_4 u. s. w. für zweifach äquivalent normale Schwefelsäure u. s. w.; A für Ampère; E.M.K. für elektromotorische Kraft; CD für Dielektrizitätskonstante; $H^{\cdot}$, Cl', $Ba^{\cdot\cdot}$ für einfach positiv geladenes H-Ion, einfach negativ geladenes Cl-Ion, doppelt positiv geladenes Ba-Ion u. s. w.

Die wichtigsten Gesetze.

Das Ohmsche Gesetz (1827)[1]):

$$1.\ E = J \cdot W,$$

d. h. die Spannung ist gleich dem Produkt aus der Stromstärke und dem Leitungswiderstande.

$$2.\ W = a \cdot \frac{l}{q},$$

d. h. der Widerstand des Stromkreises ist direkt proportional seiner Länge und dem spezifischen Leitungswiderstande (a) des betreffenden Materials und umgekehrt proportional seinem Querschnitt.

Werden mehrere Widerstände hintereinander geschaltet, so ist der Gesamtwiderstand gleich der Summe der Einzelwiderstände.

[1]) Die „galvanische Kette, mathematisch behandelt" von D. G. S. Ohm. Berlin 1827.

Liegen die Widerstände aber nebeneinander, parallel geschaltet, so gelten die 1845 von Kirchhoff aufgestellten Gesetze [1]):

1. Die Summe der Stromstärken in allen denjenigen Drähten, die in einem Punkte zusammenstoßen, ist gleich Null, wenn man den gegen den Knotenpunkt gerichteten und den von ihm ausgehenden Strömen das entgegengesetzte Vorzeichen gibt, oder die Stromstärke im Hauptdrahte ist gleich der Summe der Stromstärken in den Zweigdrähten.

2. Die Summe der Produkte der Stromstärken und der Widerstände aller eine geschlossene Figur bildenden Drähte ist gleich der Summe aller in dem betreffenden Stromkreise vorhandenen elektromotorischen Kräfte.

Enthält ein geschlossener Stromkreis keine elektromotorische Kraft, so ist die Summe der Produkte aus den Stromstärken der einzelnen Strecken mit deren Widerständen gleich Null.

Anwendungen der Kirchhoffschen Sätze: Zwei (oder mehr) nebeneinander geschaltete Widerstände haben einen Gesamtwiderstand, welcher gleich ist ihrem Produkte, dividiert durch ihre Summe.

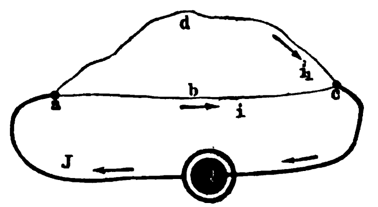


Fig. 76. Stromteilung nach Kirchhoff.

Die Stromquelle Q (Fig. 76) [2]) liefere einen Strom, der ungeteilt bis a fortströme; von a gehe ein Stromteil von der Stärke i durch den Zweig a b c, ein anderer von der Stärke i^1 gehe von a über d nach c. Dann folgt aus den obigen Gesetzen:

$$J = i + i^1 \quad \text{und} \quad J - i - i^1 = 0.$$

Sind nun R, r, r^1 die Widerstände der Leitungsstücke a Q c, a b c, a d c, so ist in dem Kreise a b c d, in welchem keine elektromotorische Kraft vorkommt,

$$i r - i^1 r^1 = 0;$$

im Kreise Q a b c Q, in welchem die elektromotorische Kraft E des Elementes Q herrscht, ist

$$J R + i r = E;$$

ebenso im Kreise Q a d c Q ist

$$J R + i^1 r^1 = E.$$

Daraus folgt

$$J = \frac{E (r + r^1)}{r r^1 + R r + R r^1}$$

$$i = \frac{E r^1}{r r^1 + R r + R r^1}$$

$$i^1 = \frac{E r}{r r^1 + R r + R r^1}.$$

Nennen wir den Gesamtwiderstand, welcher dem von Q ausgehenden Strome entgegengesetzt wird, W, so ist

$$W = \frac{E}{J} = \frac{r r^1 + R r + R r^1}{r + r^1} = R + \frac{r r^1}{r + r^1}.$$

Somit ist der Widerstand der beiden verzweigten Leiter von a bis c zusammen

$$w = W - R = \frac{r r^1}{r + r^1}.$$

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 72, p. 497; 75, p. 189; 78, p. 506.

[2]) Müller-Pouillet, Physik III.

Die Stromstärken der Zweige verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände derselben.

Man kann mit Hilfe dieser Sätze durch verschiedene Kombination von wenigen gegebenen Widerständen leicht eine größere Anzahl solcher von verschiedener Größe bilden. Hat man z. B. n gleiche Widerstände von der Größe r und n gleiche Widerstände von der Größe R und ist $R = n^2 r$, so entsteht durch Hintereinanderschaltung (s. das folgende Kapitel) der ersteren ein Widerstand n r, durch Nebeneinanderschaltung der letzteren ein Widerstand $\frac{R}{n} = n\,r$. Hat man sich von dieser Gleichheit überzeugt, so kann man durch Umschalten die verschiedensten Widerstandsverhältnisse herstellen. Die Nebeneinanderschaltung der r gibt $\frac{r}{n}$, die Hintereinanderschaltung der R gibt nR, das Verhältnis beider ist n^4. Für $n = 10$ ist $n^4 = 10\,000$, so daß sich also mit zwei Reihen von je 10 Widerständen Verhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 10 000 in jeder Zeit kontrollierbarer Weise herstellen lassen.

F. Kohlrausch hat in dieser Weise einen Verzweigungsrheostaten konstruiert, in welchem er drei Reihen von je 10 Widerständen zu je 1, 100 und 10 000 Ohm verwendet hat[1]).

Praktische Folgerungen aus dem Ohmschen Gesetze:

1. Die Intensität des galvanischen Stromes ist in allen Teilen seiner Leitung dieselbe.

2. Die Menge der freien Elektrizität auf dem Leiter nimmt von den beiden Polen nach der Mitte zu stetig ab und ist in der Mitte gleich Null. Wird der eine Pol ableitend berührt, so erhält die freie Elektrizität des anderen Poles die doppelte Dichte, und diese Elektrizität geht dann in stetiger Abnahme bis zum ersten Pole. Wird irgend eine Stelle des Leiters ableitend berührt, so wird die Dichte dieser Stelle gleich Null, zu beiden Seiten in gleichen Abständen sind gleiche, aber entgegengesetzte Dichten, und am gleichnamigen Pole wird die Elektrizität um die Dichte der berührten Stelle vermindert, am ungleichnamigen Pole um denselben Betrag vermehrt.

3. Bei Anwendung eines Schließungsbogens von sehr kleinem Widerstande läßt sich die Stromstärke durch Vermehrung der Elemente nicht vergrößern.

Mit der Tangentenbussole kann man sich von der Richtigkeit des Satzes leicht überzeugen; auch ist der Beweis einfach zu erbringen. Es ist nach dem Ohmschen Gesetze

$$i = \frac{e}{w + w_1},$$

wo w der innere oder wesentliche, w_1 der äußere Widerstand des Schließungsbogens sei. Wird w_1 so klein, daß es gegen w verschwindet, so wird

$$i = \frac{e}{w}.$$

Werden nun statt eines Elementes n derselben verwandt, so ist die elektromotorische Kraft der Batterie = n e; der innere Widerstand = n w, während w_1 unverändert bleibt; wir erhalten also

$$i_1 = \frac{n\,e}{n\,w + w_1}.$$

[1]) F. Kohlrausch, Sitzungsber. der math.-phys. Klasse der königl. bayer. Akad. der Wissensch. 1887, p. 11.

Da w_1 gegen $n w$ verschwindet, so ist

$$i_1 = \frac{n e}{n w},$$

und da n gegen n sich hebt,

$$i_1 = \frac{e}{w},$$

also

$$i = i_1.$$

4. Bei Anwendung eines Schließungsbogens von sehr kleinem Widerstande wächst die Stromstärke mit der Vergrößerung der Plattenoberfläche.

Beweis. Da die elektromotorische Kraft eines Elementes nur von den sich abspielenden chemischen Reaktionen, nicht aber von der Größe der sich berührenden Flächen abhängt, so wird dieselbe durch Parallelschaltung, d. h. durch Verbindung sämtlicher Zink- und sämtlicher Kohlepole von n Bunsen-Elementen an sich nicht geändert, aber der innere Widerstand wird n mal kleiner, weil der Querschnitt der durchströmten Flüssigkeit n mal größer wird; es ist daher

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1},$$

und wenn w_1 verschwindet,

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n}} = \frac{n e}{w}.$$

Da nun in diesem Falle

$$i = \frac{e}{w}$$

ist, so ist

$$i_1 = n i,$$

d. h. die Stromstärke wird durch n fache Vergrößerung der Platten n mal größer, wenn der äußere Widerstand verschwindet. Wendet man also aus irgend einem Grunde einen kurzen, dicken Schließungsdraht an, so ist eine Batterie von wenigen, aber großplattigen Elementen am Platze.

5. Durch Vergrößerung der Platten kann die Stromintensität nicht bis ins Unendliche gesteigert werden.

Beweis. In der Gleichung

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1}$$

wird $\frac{w}{n}$ in dem Maße kleiner, als n größer wird, so daß sein Wert schließlich gegen den von w_1 verschwindet; daher ist das Maximum der durch Vergrößerung der Platten zu erreichenden Stromintensität gegeben durch

$$i_1 = \frac{e}{w_1}.$$

6. Bei Anwendung eines Schließungsbogens von sehr großem Widerstande wächst die Stromstärke mit Vermehrung der Elemente.

Beweis:

$$i = \frac{e}{w + w_1}$$

und

$$i_1 = \frac{n e}{n w + w_1}.$$

Ist nun $n w$ gegen w_1 sehr klein, so wird

$$i = \frac{e}{w_1}$$

und

$$i_1 = \frac{n e}{w_1},$$

also

$$i_1 = n i.$$

7. Die Stromintensität läßt sich durch Vermehrung der Elemente nicht bis unendlich steigern.

Beweis:

$$i_1 = \frac{n e}{n w + w_1}$$

oder

$$i_1 = \frac{e}{w + \frac{w_1}{n}}.$$

Je größer n wird, umso kleiner wird $\frac{w_1}{n}$, bis es schließlich gegen w verschwindet; daher ist die Grenze der durch Vermehrung der Elemente zu erreichenden Stromintensität gegeben durch

$$i_1 = \frac{e}{w}.$$

8. Bei Anwendung eines Schließungsbogens von sehr großem Widerstande wächst die Stromstärke nicht durch Vergrößerung der Platten.

Beweis:

$$i = \frac{e}{w_1},$$

da w gegen w_1 verschwindend klein angenommen ist. Nach paralleler Schaltung von n Elementen ist

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1} = \frac{n e}{w + n w_1}.$$

Da nun w gegen $n w_1$ verschwindet, ist

$$i_1 = \frac{n e}{n w_1} = \frac{e}{w_1},$$

folglich

$$i_1 = i.$$

Bei großen äußeren Widerständen hat also die Vergrößerung der Plattenoberfläche keinen Zweck, wohl aber wirkt die Zahl der Elemente verstärkend auf die Stromintensität ein. Es ist in solchen Fällen also die Anwendung vieler kleiner Elemente am Platze.

9. Das Maximum der Stromstärke wird erreicht, wenn der innere Widerstand dem äußeren gleich ist.

Beweis. Es seien von einer Batterie von n Elementen je x Platten durch Parallelschaltung zu einer verbunden; dann sind nur noch $\frac{n}{x}$ Elemente vorhanden und die elektromotorische Kraft ist daher $\frac{n}{x} e$; der innere Widerstand eines Ele-

mentes, der vorher w war, ist nunmehr $\frac{w}{x}$, daher ist er in allen Elementen $\frac{nw}{x^2}$; ist nun der äußere Widerstand w_1, so ist

$$i = \frac{\frac{n}{x} \cdot e}{\frac{nw}{x^2} + w_1}$$

$$= \frac{ne}{\frac{nw}{x} + w_1 x}$$

$$i^2 = \frac{n^2 e^2}{\left(\frac{nw}{x} + w_1 x\right)^2}.$$

Dieser Bruch wird ein Maximum, wenn der Nenner ein Minimum wird; diesem Nenner kann man die Form geben $4nww_1 + \left(\frac{nw}{x} - w_1 x\right)^2$, woraus ersichtlich, daß ein Minimum eintritt, wenn

$$\frac{nw}{x} - w_1 x = 0,$$

d. h. wenn

$$\frac{nw}{x^2} = w_1$$

ist.

10. In diesem Falle wird

$$i^2 = \frac{n^2 e^2}{4nww_1}$$

und

$$i = \frac{ne}{2\sqrt{nww_1}}$$

$$= \frac{e}{2}\sqrt{\frac{n^2}{nww_1}},$$

und wir erhalten endlich

$$i = \frac{e}{2}\sqrt{\frac{n}{ww_1}}$$

für das Maximum der Stromstärke.

Ebenso ergibt die Bedingung

$$\frac{nw}{x^2} = w_1$$

des Maximums für

$$x = \sqrt{\frac{nw}{w_1}}$$

als Zahl der in 1 zu vereinigenden Elemente.

11. Ist ein neu eingeschalteter Widerstand im Verhältnisse zum ursprünglichen groß, so sinkt die Stromstärke bedeutend, im entgegengesetzten Falle aber nur wenig.

Es ist

$$i = \frac{e}{w}.$$

Durch Einschaltung des neuen Widerstandes w_1 wird

$$i_1 = \frac{e}{w + w_1},$$

so daß sich verhält

$$i : i_1 = (w + w_1) : w$$
$$= \left[1 + \frac{w_1}{w}\right] : 1,$$

welches Verhältnis um so größer ist, je größer $\frac{w_1}{w}$ wird.

12. Ist ein Multiplikator in einem Stromkreise von geringem Widerstande eingeschaltet, so muß er aus einer beschränkten Zahl von Windungen dicken Kupferdrahtes bestehen; ist jedoch außer dem Multiplikator noch ein großer Widerstand vorhanden, so muß er aus vielen Windungen feinen Drahtes hergestellt sein.

Faradays elektrolytisches Gesetz (1853): Durch denselben galvanischen Strom werden in gleichen Zeiten äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt und die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe stehen im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte.

Nennen wir mit Kohlrausch den Quotienten Molekül durch Anzahl der Valenzen das elektrochemische Molekül, so können wir obiges Gesetz auch so formulieren:

Jedes elektrochemische Molekül bedarf zu seiner Zersetzung derselben Elektrizitätsmenge.

Die Gewichtsmenge eines chemischen Elements, welche durch die Elektrizitätsmenge 1 (1 Cb = 1 Sek.A.) aus einer Verbindung abgeschieden (oder bei umgekehrter Stromrichtung in die Verbindung übergeführt) wird, nennt man das elektrochemische Aequivalent des Elements. Man berechnet dasselbe in folgender Weise. Ein Strom von 1 A. scheidet in 1 Sekunde aus einer Silberlösung 0,001 118 g Silber ab (s. S. 116); da das Sekunden-Ampère als Coulomb bezeichnet wird (S. 116), so können wir auch sagen: 1 Coulomb fällt 0,001 118 g Silber aus seiner Lösung aus; da das Aequivalentgewicht des Silbers gleich seinem Atomgewicht = 107,93[1]) ist, so ist die zu seiner Ausfällung erforderliche Elektrizitätsmenge

$$\frac{107,93}{0,001\,118} = 96\,538 \text{ Coulombs}^{1)}.$$

Mit dieser Elektrizitätsmenge kann man nun auch jede Valenzmenge irgend eines anderen Ions aus einer Verbindung abscheiden oder in eine Verbindung überführen. Anderseits erhält man die pro Sekunde durch 1 A. in Freiheit gesetzte oder überführte Gewichtsmenge eines Ions in Grammen, wenn man die Valenzmenge oder das Aequivalentgewicht desselben durch 96 538 dividiert oder mit 0,0000 103586 multipliziert[2]). Die dabei gefundenen Zahlen sind die elektrochemischen Aequivalente der Elemente oder Atomgruppen.

---

[1]) Bezogen auf O = 16; = 107,12 bezogen auf H = 1; in letzterem Falle ergibt sich $\frac{107,12}{0,001\,118}$ = 95814 Coulomb. Pellat und Leduc bestimmten neuerdings das elektroch. Aeq. des Silbers zu 0,0011195 mg, woraus sich die Valenzladung zu 96409 Cb bezw. 95685 Cb berechnet. (Compt. rend. 136, p. 1649 [1903].)

[2]) Bezw. durch 95814 dividiert oder mit 0,0000104369 multipliziert.

Man beachte wohl, daß das elektrochemische Aequivalent keine konstante Größe für alle Verbindungen des Elements, sondern nur für alle gleichwertigen ist; denn man sieht leicht, daß z. B. aus der Verbindung Cu^2Cl^2 durch denselben Strom und in der Zeiteinheit doppelt soviel Kupfer abgeschieden werden muß wie aus der Verbindung $CuCl^2$:

$$Cu^2Cl^2 = Cu^2 + Cl^2$$
$$CuCl^2 = Cu + Cl^2.$$

Das Faradaysche Gesetz ist in der angegebenen Form nur gültig, wenn die Zersetzungszelle einen Elektrolyten enthält, oder wenn bei Anwesenheit mehrerer derselben nur einer zersetzt wird. In anderen Fällen, in denen, wie es bei Bädern für galvanische Niederschläge häufig der Fall ist, mehrere Elektrolyte gleichzeitig zersetzt und mehrere Bestandteile an derselben Elektrode gleichzeitig abgeschieden werden, gilt die folgende Erweiterung:

Es werden durch dieselbe Elektrizitätsmenge äquivalente Summen zersetzt, und es sind die Quantitäten der aus ihnen an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe äquivalente Summen.

Atom- und Aequivalentgewichte und elektrochemische Aequivalente,

berechnet nach den internationalen Atomgewichten für 1903.

Element	Zeichen	Atomgewicht		Valenz	Aequivalentgewichte		Elektrochemische Aequivalente	
		H = 1	O = 16		H = 1	O = 16	pro Coulomb in mg	pro Amp.-Stunde in g
Aluminium	Al	26,9	27,1	3	8,966	9,0333	0,09357	0,33686
Antimon	Sb	119,3	120,2	3	39,766	40,067	0,41504	1,49414
Arsen	As	74,4	75,0	3	24,800	25,000	0,25896	0,9323
Baryum	Ba	136,4	137,4	2	68,200	68,700	0,7116	2,5619
Blei	Pb	205,85	206,9	2	102,675	103,45	1,07165	3,8580
Brom	Br	79,36	79,96	1	79,36	79,96	0,82830	2,9818
Cadmium	Cd	111,60	112,40	2	55,80	56,20	0,5822	2,0957
Calcium	Ca	39,80	40,10	2	19,90	20,05	0,20769	0,7477
Chlor	Cl	35,18	35,45	1	35,18	35,45	0,36721	1,3220
Chrom	Cr	51,70	52,10	2	25,85	26,05	0,26984	0,9714
				3	17,233	17,367	0,17989	0,6476
Eisen	Fe	55,50	55,90	2	27,75	27,95	0,28952	1,0423
				3	18,50	18,633	0,19301	0,6949
Gold	Au	195,7	197,2	3	65,233	65,733	0,6809	2,4513
Jod	J	125,9	126,85	1	125,90	126,85	1,3140	4,7303
Kalium	K	38,86	39,15	1	38,86	39,15	0,4055	1,4598
Kobalt	Co	58,56	59,00	2	29,28	29,50	0,30558	1,1001
Kohlenstoff	C	11,91	12,00	4	2,977	3,00	0,031076	0,11187
Kupfer	Cu	63,1	63,6	1	63,10	63,60	0,6588	2,3717
				2	31,55	31,80	0,32940	1,1858
Lithium	Li	6,98	7,03	1	6,98	7,03	0,07282	0,26215
Magnesium	Mg	24,18	24,36	2	12,09	12,18	0,12626	0,4545
Mangan	Mn	54,6	55,0	2	27,30	27,50	0,28486	1,0255
				3	18,20	18,33	0,18991	0,6837
Molybdän	Mo	95,3	96,0	2	47,65	48,00	0,49721	1,7900
Natrium	Na	22,88	23,05	1	22,88	23,05	0,23876	0,8596
Nickel	Ni	58,3	58,7	2	29,15	29,35	0,30402	1,0945

Element	Zeichen	Atomgewicht		Valenz	Aequivalent-gewichte		Elektrochemische Aequivatente	
		H = 1	O = 16		H = 1	O = 16	pro Coulomb in mg	pro Amp.-Stunde in g
Platin . . .	Pt	193,3	194,8	4	48,325	48,70	0,50446	1,8160
Quecksilber .	Hg	198,5	200,0	1	198,50	200,0	2,0717	7,458
				2	99,25	100,0	1,0359	3,7291
Sauerstoff . .	O	15,88	16,00	2	7,94	8,0	0,08287	0,29833
Silber . . .	Ag	107,12	107,93	1	107,12	107,93	1,1180	4,0248
Stickstoff . .	N	13,93	14,04	3	4,643	4,68	1,048478	0,17452
Strontium . .	Sr	86,94	87,80	2	43,47	43,90	0,45371	1,6333
Vanadin . .	V	50,8	51,2	2	25,4	25,6	0,26518	0,9526
Wasserstoff .	H	1,00	1,008	1	1,00	1,008	0,010441	0,037589
Wismut . .	Bi	206,9	208,5	3	68,966	69,50	0,71992	2,591712
Wolfram . .	W	182,6	184,0	2	91,30	92,0	0,9530	3,4308
Zink	Zn	64,9	65,4	2	32,45	32,7	0,33873	1,2194
Zinn	Sn	118,1	119,0	2	59,05	59,5	0,6163	2,2188
				4	29,52	29,75	0,30817	1,1094
Zirkonium .	Zr	89,9	90,6	4	22,475	22,65	0,2346	0,84456

Nutzanwendungen obiger Gesetze.

Die elektromotorische Kraft eines Elementes ist abhängig von den in dem Element stattfindenden chemischen Reaktionen; sie ist daher für alle Elemente derselben Art, gleichviel wie groß die Zellen sein mögen, stets die gleiche, aber sie ist für Elemente verschiedener Konstruktionen verschieden. Die größte Spannung der gebräuchlichen Zellen besitzt der Bleiakkumulator, dieselbe beträgt 2 Volt. Die elektromotorische Kraft eines Grove-Elementes ist 1,81 Volt; die des Bunsen-Elementes ist 1,8 Volt; die eines Leclanché 1,48 Volt; die eines Daniell 1,07 Volt etc.

Die Leistung einer Kette ist abhängig von den Widerständen; jedes Element besitzt, wie wir sahen, einen „inneren“ Widerstand, und dieser ist für verschiedene Ketten verschieden groß, er hängt vorzugsweise ab von der Natur und Konzentration des Elektrolyten, sowie von der Größe und der Entfernung der Elektroden voneinander. Der innere Widerstand der Akkumulatoren ist beispielsweise gering wegen der guten Leitfähigkeit der Schwefelsäure und der geringen Entfernung der Platten voneinander; er wächst mit zunehmender Entladung, die ja mit einer Abnahme der Konzentration der Schwefelsäure und dadurch mit einer Verkleinerung der Leitfähigkeit verbunden ist, die schneller wächst als die Verdünnung.

Der innere Widerstand eines Bunsen-Elementes ist besonders durch die Notwendigkeit der Tonzelle erheblich größer als der des Akkumulators.

Noch bedeutend größer ist der innere Widerstand beim Daniell-Element, und zwar bedingt durch die Tonzelle und die geringere Leitfähigkeit der Kupferlösung; er wächst mit der Abnahme der Konzentration der Kupfervitriollösung und kann dadurch — wie der Akkumulator — zum „plötzlichen Spannungsabfall“ führen.

Bei der Verwendung galvanischer Batterien addiert sich zu dem

inneren Widerstande der „äußere" Widerstand der Leitungsdrähte und der Bäder in den Versuchszellen.

Da nun nach dem Ohmschen Gesetze die Stromstärke $J = \frac{E}{W}$ ist, so wird sie um so größer, je kleiner W ist. W, der Gesamtwiderstand, ist aber $= w + w_1$, d. h. gleich der Summe der inneren und der äußeren Widerstände. Das Bestreben muß also darauf gerichtet sein, die Widerstände zu verkleinern.

Was zunächst den äußeren Widerstand betrifft, so setzt sich derselbe zusammen aus dem Widerstande der Leitungsdrähte und dem des Bades. Da der erstere direkt proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitte des Drahtes ist, so wird man zweckmäßig nicht zu lange und nicht zu dünne Leitungsdrähte verwenden. Als Material für dieselben dient meistens Kupfer bester Leitfähigkeit.

Häufig wird man in die Lage kommen, die Stromstärke zu reduzieren; das geschieht durch Vergrößerung des Widerstandes durch Einschaltung von „Widerständen", die man in Form von Drähten, Drahtgewebe oder bei sehr starken Strömen von Blech aus verschiedenem Metall bezw. aus Metalllegierungen verwendet. In diesen setzt sich elektrische Energie in Wärmeenergie um; je dünner der Draht ist, umso größer der Widerstand, umso größer auch die erzeugte Wärmemenge, die bis zum Glühen und Schmelzen des Drahtes sich steigern kann. (Näheres s. im Kapitel „Widerstand".)

Der Widerstand des Bades läßt sich reduzieren durch Konzentration der Lösung, durch Verbesserung ihrer Leitfähigkeit, sei es durch Erwärmung oder Zufügung eines guten Leiters, wie einer Säure oder eines Alkali; ferner durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche, wodurch die vom Strom zu passierende Flüssigkeitsschicht einen größeren Querschnitt bekommt, und endlich durch Annäherung der Elektroden aneinander, doch mit der Vorsicht, daß nie ein Kurzschluß eintreten kann.

Auch der innere Widerstand von Batterien läßt sich bis zum gewissen Grade regulieren, und zwar durch die Art der Verbindung der einzelnen Elemente zu Batterien. Man kann dabei offenbar so verfahren, daß man jeden positiven Pol der einen Zelle mit dem negativen Pole der nächsten Zelle verbindet. Man nennt sie dann „nacheinander" oder „auf Spannung geschaltet" und bezeichnet eine derartige Elementenfolge auch als „Säulenschaltung". Bei einer solchen addieren sich sowohl die elektromotorischen Kräfte, als auch die inneren Widerstände. Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft jedes Elementes mit e und den inneren Widerstand desselben mit w, so ist die Stromstärke bei einer Batterie von n Elementen

$$J = \frac{n \, . \, e}{n w + w_1},$$

wo w_1 den äußeren Widerstand bedeutet. Man wird die Säulenschaltung bei großem Außenwiderstande anwenden, da der Effekt einer Batterie am größten ist, wenn der Widerstand im äußeren Stromkreise gleich der Summe der inneren Widerstände der Batterie ist (s. o. S. 122).

Man kann aber auch die Elemente derart schalten, daß alle posi-

tiven und alle negativen Pole der Batterie verbunden sind; sie sind dann „nebeneinander“ oder „parallel“ geschaltet und wirken wie ein großes Element. Die elektromotorische Kraft der Batterie ist dann gleich der eines Elementes; der gesamte innere Widerstand aber ist gleich dem eines Elementes dividiert durch die Anzahl der Elemente. Benutzen wir die obigen Zeichen, so ist

$$J = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1}.$$

Man wird die Parallelschaltung bei geringem Außenwiderstande anwenden.

Schließlich kann noch eine kombinierte Schaltung Platz greifen; dabei werden je eine Anzahl Elemente parallel verbunden und die so hergestellten „Gruppenelemente“ auf Spannung geschaltet.

Ziehen wir die Dynamonebenschlußmaschine — die ja für chemische Arbeiten allein in Betracht kommt — in den Bereich unserer Aufmerksamkeit, so müssen wir natürlich von anderen Gesichtspunkten ausgehen.

Bei den Nebenschlußmaschinen tritt, wie früher erörtert, Stromteilung ein; der Hauptstrom durchströmt den äußeren Stromkreis, ein Nebenstrom umfließt die Elektromagnete; es ist infolgedessen eine Umkehr der Pole aus irgendwelcher Veranlassung ausgeschlossen. Jede Maschine besitzt eine „Normaltourenzahl“, welche eine bestimmte Stromspannung erzeugt, die man „Klemmenspannung“ nennt. Dieselbe kann durch Vergrößerung oder Verminderung der Tourenzahl erhöht oder herabgesetzt werden. Wird der Dynamostrom zur Arbeitsleistung verwandt, so tritt das Ohmsche Gesetz in Kraft; die „Klemmenspannung“ geht in die „Betriebsspannung“ über, welche von dem Widerstande abhängt. Der innere Widerstand setzt sich dabei zusammen aus dem Widerstande des Ankers A und dem Widerstande der Magnetwicklung M, die parallel geschaltet sind, so daß (s. Kirchhoffs Gesetz)

$$J = \frac{E}{w_1 + \frac{A M}{A + M}}$$

wird.

In ähnlicher Weise, wie man bei Batterien durch Einschaltung von Draht- oder Blechwiderständen regulierend einwirken kann, läßt sich auch die Spannung des Dynamo herabsetzen durch Einführung eines „Nebenschlußregulators“ in den Nebenstrom. Durch denselben wird Drahtwiderstand in die Wicklung der Elektromagnete eingeschaltet; die Folge davon ist, daß nunmehr weniger Strom dieselben umfließt und dementsprechend weniger induziert, so daß das magnetische Feld der Maschine schwächer wird und die Spannung sinkt.

Auch durch Aenderung des Widerstandes im äußeren Stromkreise kann man regulierend einwirken. Wird der äußere Widerstand w_1 kleiner, so wird

$$J = \frac{E}{w_1 + \frac{A M}{A + M}}$$

größer, d. h. die Stromstärke wächst.

Gleichzeitig aber wird

$$E = J\left(w_1 + \frac{A M}{A + M}\right)$$

kleiner, d. h. die Spannung fällt. Die Arbeitsleistung der Maschine (in Watt) wächst bis zu einem Maximum, um dann schnell zu fallen bis zur Arbeitseinstellung, die beim Außenwiderstande 0, d. h. bei Kurzschluß der Maschine, eintritt.

Diese Tatsache erklärt sich sehr einfach. Solange der äußere Widerstand groß ist gegen den inneren Widerstand der Magnetarmatur, umfließt ein starker Strom die Elektromagnete und erzeugt ein starkes magnetisches Feld. Je kleiner w_1 wird, umsomehr Strom wird durch den äußeren Stromkreis fließen; umsomehr wird $\frac{A M}{A + M}$ zur Wirkung gelangen und demgemäß wird immer weniger Strom die Elektromagnete umfließen. Wird $w_1 = 0$, so wird auch der Strom in der Elektromagnetwicklung 0 und die Maschine ist stromlos.

Joules Gesetz. Berechnung der elektromotorischen Kraft von Elementen aus den Wärmetönungen.

Nach dem Gesetze von der Erhaltung der Energie muß überall da, wo Energie scheinbar verschwindet, eine andere, der verschwundenen äquivalente Energiemenge auftreten, und ebenso muß überall, wo eine neue Energieform auftritt, ein äquivalenter Energieverlust anderwärts nachzuweisen sein. Ueberträgt man diese Erkenntnis auf die Erscheinungen der galvanischen Elemente, so muß man den Gewinn an elektrischer Energie sich entstanden denken aus dem Verluste an chemischer Energie; vorausgesetzt, daß die erstere nur durch Umwandlung der letzteren entstanden ist, müssen beide Größen einander gleich sein. Diese Annahme scheint zunächst in der Erfahrung eine Stütze zu finden umsomehr, als sie sich auch auf scheinbar einwurfsfreie Weise aus den elektrischen Grundgesetzen und dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ableiten läßt.

Bezeichnet man die Intensität des einen Leiter durchfließenden Stromes mit J, die zwischen den beiden Endpunkten der Strombahn bestehende Potentialdifferenz mit E — beides im absoluten Maße gemessen —, so ist die elektrische Energie $= JE$; ist nun die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge W, so ist nach dem oben zitierten Satze der Wärmetheorie

$$W = \alpha J E,$$

wo α das Wärmeäquivalent der im absoluten Maße gemessenen Energieeinheit bezeichnet.

Da nach dem Ohmschen Gesetze

$$E = J w \quad (w = \text{Leitungswiderstand der Strombahn})$$

ist, so erhält man

$$W = \alpha J^2 w,$$

welche Gleichung ausdrückt, daß die in der Strombahn entwickelte Wärmemenge proportional ist dem Quadrate der Stromintensität und dem Leitungswiderstande.

Das ist der Inhalt des Jouleschen Gesetzes, welches von Joule, Lenz u. a. für metallische Leiter experimentell festgestellt und von Joule, Becquerel, Jahn[1]) ganz allgemein auch für Elektrolyte als richtig erkannt worden ist.

Für die Konstante α fand Jahn den Wert 0,2362[2]), Dieterici 0,2356.

Denkt man sich nun ein Daniell-Element, in welchem während des Stromdurchganges an dem positiven Pole Zinksulfat entsteht, während am negativen Pole eine äquivalente Menge Kupfersulfat zerlegt wird, und setzt man die Menge des während der Zeiteinheit und während des Durchganges der Stromeinheit durch das Element gebildeten Zinksulfates = p, die der Entstehung der Gewichtseinheit Zinksulfat in dem Elemente entsprechende Wärmemenge = L, so ist

$$Q = p J L \text{ Kalorien}$$

die von dem Element während der Zeiteinheit entwickelte chemische Wärme, da nach dem Faradayschen Gesetze die Menge des entstandenen Zinksulfates der Stromintensität proportional ist. Diese Wärmemenge soll nun der gesamten, in der Strombahn entwickelten Wärmemenge gleich sein. Letztere ist aber nach dem Jouleschen Gesetze

$$\alpha J^2 (R + r),$$

wenn R den Widerstand des Elementes und r den der äußeren Strombahn bezeichnet. Also erhält man

$$\alpha J^2 (R + r) = p J L$$

oder, da nach dem Ohmschen Gesetze die elektromotorische Kraft E des Elementes gleich sein muß dem Produkte J (R + r),

$$E = \frac{1}{\alpha} p \, . \, L,$$

d. h. man müßte aus der Wärmetönung, welche dem in dem Element verlaufenden chemischen Prozesse entspricht, die elektromotorische Kraft des Elementes berechnen können.

Diese von Becquerel herrührende Ableitung hat allerdings eine Lücke, insofern die gesamte in der Strombahn entwickelte Wärmemenge nicht nur gleich der dem Jouleschen Gesetze entsprechenden ist, sondern dazu noch die sog. Peltier-Wärmen zu addieren sind, die an den Berührungsstellen der heterogenen Leiter ihren Sitz haben und der ersten Potenz der Stromintensität direkt proportional sind. Man glaubte indessen, diese Peltier-Wärmen vernachlässigen zu dürfen.

Uebertragen wir nun diese Betrachtung auf das Daniell-Element, in welchem sich der durch folgende Gleichung auszudrückende chemische Vorgang abspielt

$$Zn + CuSO^4 = Cu + ZnSO^4.$$

Nach den Beobachtungen von Thomsen ist

$$(Zn, O, SO^3 aq) = 106.09 \text{ Kalorien},$$
$$(Cu, O, SO^3 aq) = 55.96 \text{ Kalorien},$$

---

[1]) Wiedemann's Ann. Phys. Chem. 25, p. 65.
[2]) Daselbst 28, p. 26.

es beträgt daher die im Daniell-Elemente während der Abscheidung eines in Grammen ausgedrückten Atomgewichtes Kupfer (=63.60)[1]) entwickelte Wärmemenge 106.09 — 55.96 = 50.13 Kalorien. Nun scheidet die Einheit der Stromintensität während der Zeiteinheit 0.0003294 g Kupfer ab und wir erhalten daher

$$E = \frac{50.13 \times 0.3294}{0.2362 \times 63.60} = 1.12 \text{ Volt},$$

was mit dem durch die Messung gefundenen Wert genügend übereinstimmt.

Eine ähnliche Uebereinstimmung ist für eine ganze Anzahl von Elementen gefunden worden, wie folgende Tabelle nach Thomsen ergibt:

Kombinationen	Chemische Energie absolute	Chemische Energie relative	Beobachtete elektromotor. Kraft
Zink — Schwefelsäure + 100 aq. Kupfer — Kupfersulfat aq.	50,130	1	1
Zink — Schwefelsäure aq. Cadmium — Cadmiumsulfat aq.	16,210	0,32	0,32
Zink — Chlorwasserstoff aq. Silber — Chlorsilber	54,080	1,08	1,065
Zink — Schwefelsäure + 100 aq. Kohle — Salpetersäure	96,08	1,92	1,86
Zink — Schwefelsäure + 100 aq. Kohle — SO^3 aq. + CrO^3	99,79	1,99	1,85
Kupfer — Schwefelsäure + 100 aq. Kohle — Salpetersäure	45,95	0,92	0,88
Eisen — Eisenchlorür aq. Kohle — Eisenchlorid aq.	44,410	0,89	0,90

Bestätigen diese Kombinationen den obigen Satz, so fehlte es doch nicht an Beispielen, in welchen Theorie und Versuch zu erheblichen Abweichungen gelangten.

Durch theoretische Untersuchungen stellte Helmholtz fest, daß nur dann die gesamte chemische Energie in elektrische Energie übergeht, wenn die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist; steigt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur, dann ist dieselbe größer als die chemische Energie; sinkt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur, so ist dieselbe kleiner als die chemische Energie (vergl. dazu den Abschnitt „Bleiakkumulator“, S. 86).

Dieses Gesetz hat bei den experimentellen Prüfungen[2]) seine volle Bestätigung gefunden.

[1]) Bez. auf O = 16.

[2]) S. Jahn, l. c.; Braun, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. N. F. **5**, p. 182; **16**, p. 561; **17**, p. 593, sowie S. 102.

Bestimmung der elektrischen Grössen[1]).

Die Stromstärke.

Die Stromstärke oder Stromintensität ist diejenige Elektrizitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Leiters fließt. Zu ihrer Messung verwendet man einmal die Wirkung des Stromes auf eine Magnetnadel und zweitens die chemisch zersetzende Wirkung desselben.

Die Wirkung auf eine Magnetnadel ist in

Oerstedts Gesetz vom Jahre 1820 ausgesprochen[2]): Geht ein elektrischer Strom an einer Magnetnadel vorbei, so lenkt er die Magnetnadel aus dem magnetischen Meridian ab nach einer zur Stromrichtung senkrechten Richtung hin.

Die Lage des Nordpols bestimmt sich nach

Ampères Schwimmerregel[3]) (1820). Man denke sich in dem Schließungsbogen mit dem positiven Strome schwimmend, so daß man die Nadel sieht, dann hat man den Nordpol zur Linken.

Biot-Savarts Gesetz[4]) (1820) stellt die Stärke der ablenkenden Wirkung fest als umgekehrt proportional dem senkrechten Abstande des Drehpunktes der Nadel vom Stromleiter.

Von elektromagnetischen Meßapparaten finden Anwendung die Tangentenbussole, die Sinusbussole und Galvanometer verschiedener Konstruktion.

Um die während eines Versuches auftretende Stromstärke zu messen, muß das Meßinstrument in den Stromkreis und zwar hinter die Versuchszelle eingeschaltet werden.

Die Tangentenbussole

wurde von Pouillet[5]) erfunden und zum Messen von Stromintensitäten zuerst angewendet. Sie (Fig. 77)[6]) besteht aus einem vertikalen Ring, welcher durch einen dicken Kupferstreifen von prismatischem oder kreisförmigem Querschnitt gebildet wird, in dessen Mitte sich eine Bussole oder, an einem Kokonfaden hängend, eine Magnetnadel über

---

[1]) Als Anleitung benutze man Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. II. Aufl., Leipzig 1902.

[2]) Gilberts Ann. **66**, p. 295.

[3]) Vorgel. d. Akad. d. Wiss. Paris am 2. Okt. 1820; Gilberts Ann. **67**, p. **123**.

[4]) Vorgel. d. Akad. d. Wiss. Paris am 30. Okt. 1820; Gilberts Ann. **66**, p. **393**.

[5]) Compt. rend. **4**, p. 267; Pogg. Ann. Phys. Chem. (1837) **42**, p. **281**.

[6]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

einer Kreisteilung befindet. Der Kupferring endet in die Kupferstreifen ab und cd, welche voneinander isoliert sind und Klemmschrauben zur Aufnahme der Leitungsdrähte tragen.

Die Magnetnadel kann etwa 3 bis 4 cm lang sein und der Ringdurchmesser 20 bis 40 cm betragen.

Die Länge der Nadel darf höchstens $^1/_5$ des Ringdurchmessers ausmachen; je kleiner sie im Vergleiche zu diesem ist, umso genauer



Fig. 77. Tangentenbussole.

wird die Messung. Je kleiner aber die Nadel ist, umso kleiner ist auch die Teilung, auf welcher man die Ablenkung abliest, wenn der Radius des geteilten Kreises gleich der halben Länge der Nadel ist. Um mit einer kurzen Nadel eine große Kreisteilung zu verbinden und dadurch eine bessere Ablesung zu erzielen, befestigt man an der Nadel feine, möglichst dunkel gefärbte Glasfäden, so daß sie in der Verlängerung der magnetischen Achse der Nadel liegen und bis zur Teilung hinreichen.

Ist der Boden der Bussole ein Spiegel, so erleichtert derselbe die Ablesung; man stellt das Auge dann so ein, daß die Spitze der Nadel mit ihrem Spiegelbilde zusammenfällt.

Wird der Ring in die Ebene des magnetischen Meridians gestellt, so wird von einem durch den Ring gehenden Strom die Nadel abgelenkt; die Ablenkung ist um so größer, je stärker der Strom ist; es ist die Stromstärke direkt proportional der Tangente des Ablenkungswinkels.

Der Beweis für dieses Gesetz ergibt sich aus folgender Erwägung. Es wirkt auf die Nadel einmal der Erdmagnetismus m, welcher bestrebt ist, dieselbe in den Meridian zurückzuführen, und zweitens die Stromintensität i, welche sie senkrecht zum Meridian zu stellen sucht. Ist der Drehungswinkel der Nadel α so groß, daß die drehenden Wirkungen, die Drehungsmomente, der beiden Kräfte einander gleich sind, so kommt die Nadel zur Ruhe. Es kommen nun aber nicht die ganzen Kräfte m und i, sondern nur deren zur Nadel senkrechte Komponenten zur Wirkung. Der Erdmagnetismus wirkt im Meridian; eine zur Nadel senkrechte Komponente desselben ist also die Gegenkathete des Ablenkungswinkels α, demnach m sin α.

Die Stromstärke wirkt in einer zum Meridian senkrechten Richtung, folglich steht eine zur Nadel senkrecht gefällte Linie dem Winkel $(90^\circ - \alpha)$ gegenüber; diese Komponente ist demnach $= i \cdot \sin (90 - \alpha) = i \cdot \cos \alpha$.

Die Drehungsmomente der beiden Komponenten ergeben sich aus obigen Werten durch Multiplikation mit der halben Nadellänge, also

$$\tfrac{1}{2}\, l . i \cos a = \tfrac{1}{2}\, l . m . \sin \alpha$$
$$i = \frac{\tfrac{1}{2}\, l . m . \sin \alpha}{\tfrac{1}{2}\, l . \cos \alpha}$$
$$= m . \operatorname{tg} a,$$

worin m eine für jede Bussole konstante Größe ist, die als „Reduktionskonstante der Bussole“ bezeichnet wird. Dieselbe bestimmt man, indem man zwischen Batterie und Bussole noch ein Voltameter (s. u.) einschaltet und mehrfach bei verschiedenen Stromstärken i, die durch Einschaltung von Drahtwiderständen erzielt werden, diese am Voltameter und am Ausschlagswinkel α abliest. Es ist dann

$$m = \frac{i}{\operatorname{tang} \alpha}.$$

Durch planmäßige Einschaltung von Widerstandsdrähten kann man natürlich Stromstärke und damit Nadelausschlag skalenmäßig variieren und mit Zuhilfenahme des eingeschalteten Ampèremeters auf der Kreisscheibe der Bussole eine Ampèreskala auftragen.

Richtig ist das Tangentengesetz nur für kleine Ablenkungen (etwa bis 65°) und für Nadeln, deren Länge $\frac{1}{5}$ des Durchmessers des Ringes nicht überschreitet, weil die Stromwirkung auf die abgelenkte Nadel nicht dieselbe wie auf die nicht abgelenkte ist und die magnetischen Teilchen in beiden Fällen eine ganz verschiedene Lage haben. Dadurch wird die Tangentenbussole nur zur Messung nicht zu starker Ströme verwendbar.

Um sie in weiteren Grenzen brauchbar zu machen, ist sie verschiedentlich abgeändert worden.

Der Apparat von Himstedt[1]) besteht aus zwei konzentrischen Kupferringen, durch welche der Strom in entgegengesetzter Richtung geschickt wird, wodurch das Drehungsmoment gleich der Differenz der beiden einzelnen Momente wird. Man kann den Apparat auch so verwenden, daß der Strom beide Ringe in demselben Sinne durchfließt, und schließlich auch so, daß der Strom nur einen der beiden Ringe passiert. Dadurch wird es möglich, Stromintensitäten innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu messen.

---

[1]) Wiedemanns Ann. Phys. Chem. (1890) 41, p. 873.

Bei einer von Oberbeck[1]) angebrachten Modifikation befindet sich die Nadel in gewisser Entfernung von dem Mittelpunkte der Ringe; es existiert so ein neutraler Punkt, in welchem die beiden von demselben Strome in entgegengesetzter Richtung durchflossenen Ringe nicht



Fig. 78. Obachs Tangentenbussole.

mehr auf die Nadel wirken; eine solche Tangentenbussole kann man als „Differential-Tangentenbussole" bezeichnen.

Innerhalb weiter Grenzen anwendbar ist Obachs Tangentenbussole[2]), bei welcher die Ebene des Stromkreises um eine horizontale Achse drehbar ist. Bezeichnet man mit H die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus, mit M das magnetische Moment der Magnetnadel,

[1]) Wiedemanns Ann. Phys. Chem. (1891) **42**, p. 502.
[2]) Philos. Mag. (5) **16**, p. 77.

mit i die Stromintensität, mit α den Winkel, um den die Ebene des Stromkreises aus der vertikalen Stellung gedreht worden ist, und mit β den Ablenkungswinkel der — kurzen — Nadel, so ist das auf die Nadel ausgeübte rückführende Drehungsmoment

$$M \,.\, H \,.\, \sin\beta.$$

Das vom Strome ausgeübte Drehungsmoment ist

$$\frac{2\pi n i M}{r} \cos\beta \,.\, \cos\alpha,$$

wo n die Windungszahl und r den Radius des Kreisstromes bedeutet.

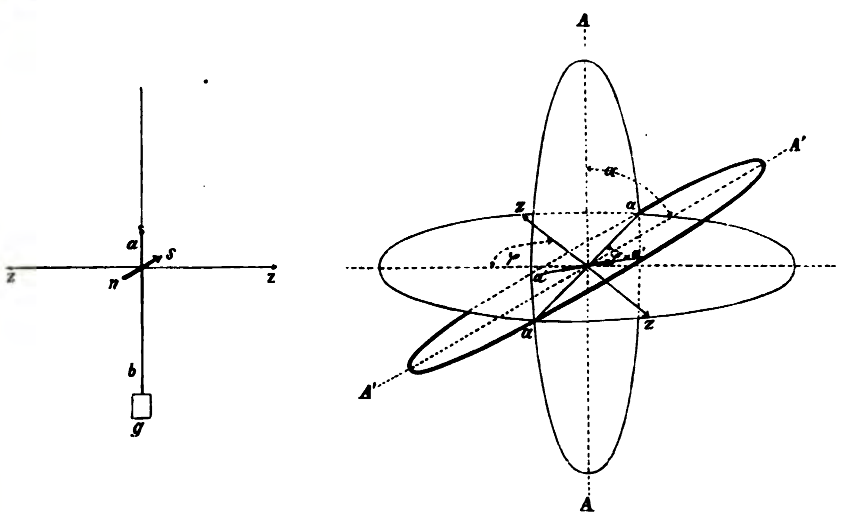


Fig. 78a. Obachs Tangentenbussole.

Daraus folgt

$$i = \frac{r H}{2\pi n} \,.\, \mathrm{tg}\,\beta \,.\, \sec\alpha.$$

Man hat es durch passende Wahl des Winkels α in der Hand, den Winkel β so zu wählen, daß er in den Bereich der größten Empfindlichkeit fällt.

Fig. 78[1]) zeigt die Obachsche Tangentenbussole von Siemens Brothers & Comp. in London, wie sie für feinere Messungen ausgeführt wird.

Die Magnetnadel ns in der Fig. 78a ist nahe am oberen Ende einer feinen vertikalen Achse ab befestigt, welche an einem Kokonfaden aufgehängt ist; das untere Ende der Achse ist durch ein kleines Kupfergewicht g gespannt; diese Vorsichtsmaßregeln sind notwendig, damit sich die Nadel nicht aus der horizontalen Stellung entfernt, wenn die Ringebene gegen die Normalebene geneigt wird. Die Achse trägt ferner den Aluminiumzeiger zz. Der Ring ist aus Rotguß gefertigt und hat einen U-förmigen Querschnitt; diese Form ist gewählt, weil das Instrument auch zum Messen elektromotorischer Kräfte bezw. schwacher Ströme verwendet werden soll, welche eine größere Zahl

[1]) Kittler, Elektrotechnik 1, p. 150.

von Windungen erfordern, die, aus Neusilberdraht hergestellt, in die Rinne des Kupfergusses eingelegt werden. Der horizontale Teilkreis für den Ablenkungswinkel β ist sowohl mit einer Grad- wie Tangententeilung versehen; die Teilung des Quadranten zur Ablesung des Winkels α besitzt ganze Grade, sowie Teilstriche an den Orten, an welchen die Sekanten durch ganze Zahlen repräsentiert werden. Ein kreisförmig gekrümmter Stahlmagnet kann seitlich am Instrumente so angebracht werden, daß er sich über einer Kreisteilung um eine horizontale, durch seinen Schwerpunkt und die Nadelmitte gehende Achse drehen läßt (Kompensationsmagnet). Derselbe gestattet, den Reduktionsfaktor der Nadel innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu variieren, eventuell demselben einen bestimmten einfachen Wert, z. B. 1, 5, 10 etc., zu geben.

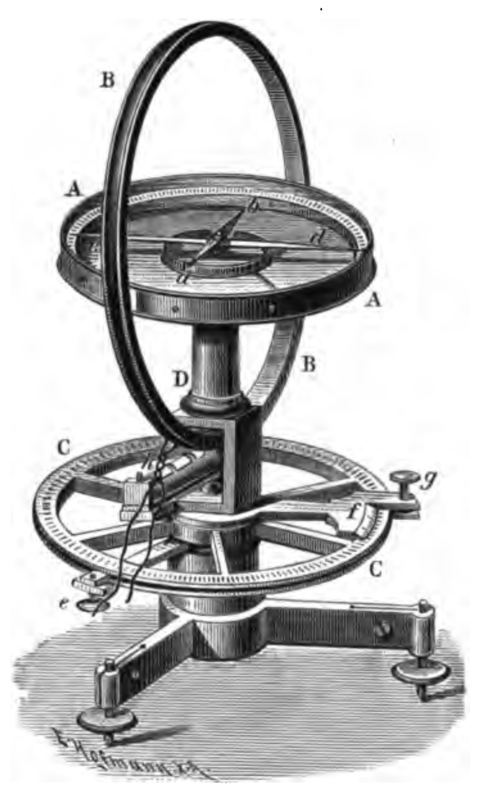


Fig. 79. Sinusbussole.

Macht man sowohl von der Verstellung der Ringebene als auch der Drehung des Kompensationsmagneten Gebrauch, so lassen sich mit einem und demselben Instrumente noch Ströme vergleichen, welche im Verhältnisse 1 : 1000 stehen. Die Schwingungen der Nadel können durch eine **regulierbare Luftdämpfung** aperiodisch gemacht, der Ring durch eine am Fuße des Apparates angebrachte Mikrometerschraube in den magnetischen Meridian gebracht werden.

Durch Anwendung von Stromteilung lassen sich stärkere Ströme auch mittels der gewöhnlichen Tangentenbussole messen. Dazu schaltet man dieselbe wie gewöhnlich in den Stromkreis ein und verbindet ihre Klemmschrauben noch durch einen Draht von zweckmäßig gewähltem, bekanntem Widerstande. Dann geht ein Teil des Stromes durch diesen Nebenschluß und der Rest durch die Bussole; wir erhalten Stromteilung in einer geschlossenen Figur, für die die Kirchhoffschen Gesetze gelten: Die Stromintensität in der Hauptleitung J ist gleich der Summe der Intensitäten der Teilströme $i_1 + i_2$; es verhalten sich die Stromintensitäten umgekehrt wie die Widerstände $i_1 : i_2 = w_2 : w_1$. In der Gleichung ist der Widerstand im Nebenschluß und der in der Bussole w_2 und w_1 bekannt; i_1 wird an der Bussole gefunden und i_2 berechnet.

Ist der Widerstand des Nebenschlusses $\frac{1}{n}$ von dem der Bussole, so sind deren Angaben mit $n + 1$ zu multiplizieren; will man ander-

seits $\frac{1}{n}$ des Gesamtstromes durch die Bussole leiten, so muß der Nebenschluß $\frac{1}{n-1}$ ihres Widerstandes besitzen.

Daß die Magnetnadel der Bussole bei derartigen Messungen dem Einflusse anderer Ströme entzogen sein muß, ist selbstverständlich.

Die Sinusbussole [1])

ist ebenfalls von Pouillet erfunden. Sie unterscheidet sich von der Tangentenbussole dadurch, daß die Ebene der Drahtwindungen nicht



Fig. 80. Sinusbussole von Siemens & Halske.

in den magnetischen Meridian festgestellt, sondern der abgelenkten Magnetnadel nachgedreht wird, bis wiederum die Nadel in die Ebene der Drahtwindungen zu liegen kommt. Es wird dann der Winkel α abgelesen, um welchen die Ebene der Drahtwindungen aus der Meridianebene herausgedreht werden mußte.

Es ist hier die Stromintensität J gleich dem Sinus des Ablenkungswinkels α [2]): $J = m \cdot \sin \cdot \alpha$, wo m den Reduktionsfaktor des Instrumentes bedeutet.

---

[1]) Compt. rend. 4, p. 267.
[2]) Compt. rend. 4, p. 267.

Da bei der Sinusbussole die Pole der Magnetnadel bei der Ablesung nie außerhalb der Ebene der Drahtwindungen liegen, so ist die Länge der Nadel hier nicht beschränkt, wie es bei der Tangentenbussole nötig ist. Daher kann die Sinusbussole auch empfindlich konstruiert werden, weil man die Drahtwindungen beliebig der Nadel annähern kann. Fig. 79 [1]) zeigt das Instrument in einfacher Ausführung; der Winkel α wird am unteren Teilkreise abgelesen.

Fig. 80 [2]) zeigt eine für viele Zwecke sehr geeignete Form der Sinusbussole von Siemens & Halske. In dem aus Messingblech gefertigten Rahmen R sind zweierlei Drahtwindungen eingelegt; die eine Abteilung besteht aus einem 1,34 mm dicken Drahte, welcher mit 16 Windungen in den Rahmen R eingelegt ist, und dessen Enden mit den Klammern K^{I} und K^{IV} verbunden sind. Außer diesem ist dann noch ein dünnerer, ungefähr 0,25 mm dicker Draht mit ca. 1000 Windungen in den Rahmen eingelegt und seine Enden sind an den Klammern K^{II} und K^{III} befestigt.

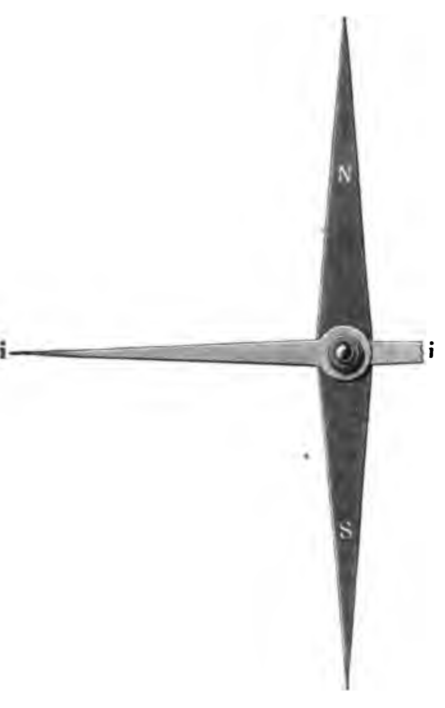


Fig. 81. Magnetnadel zur Sinusbussole.

Der Kreisrahmen R ist in die kreisrunde Messingplatte P eingesetzt, welche in die den Teilkreis T tragende Platte Q konisch eingedreht ist und in derselben durch die Elfenbeinknöpfe h gedreht werden kann. Auf derselben Platte steht die Bussole M mit dem Teilkreise T'.

Auf der Magnetnadel (Fig. 81) ist rechtwinklig zur Nadelachse der Index i i befestigt.

Galvanometer.

Deutlicher als bei der Tangentenbussole und schon bei einem schwachen Strome erkennbar, wird die Ablenkung der Magnetnadel mit einer astatischen Doppelnadel, welche aus zwei ganz gleichen, in entgegengesetzter Richtung parallel miteinander verbundenen Nadeln besteht, die daher von dem Erdmagnetismus zwei ganz gleiche, aber entgegengesetzte Wirkungen erfahren, welche einander aufheben. Noch deutlicher wird die Wirkung, wenn der Schließungsdraht um die Nadel vielfach herumgeht, weil schon jeder der vier Teile einer Windung in demselben Sinne auf die Nadel wirkt. Da die Wirkung auf die Nadel

[1]) Aus Wallentin, Mod. Elektrizitätslehre. Stuttgart 1892.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

hierdurch vervielfacht wird, so nennt man eine solche mit Windungen versehene Nadel **Multiplikator** (1821). Eine zum Messen eingerichtete Verbindung einer leicht drehbar aufgehängten astatischen Nadel mit dem Multiplikator bildet das **Galvanometer**, das zuerst von Nobili[1]) konstruiert worden ist.

In der Regel dienen die Galvanometer nicht zum Messen von Stromstärken, sondern zum Nachweise der Existenz sehr schwacher Ströme. Indessen sind sie natürlich auch zum Messen namentlich schwacher Ströme geeignet, da sie ebenfalls dem Tangentengesetz folgen. Für Ablenkungen über 20° allerdings findet zwischen Stromstärke und Tangente des Ablenkungswinkels Proportionalität nicht mehr statt; für solche Fälle muß vielmehr der Galvanometerkreis mit Hilfe bekannter Ströme empirisch graduiert werden.

Bei Galvanometermeßapparaten findet sich in der Regel eine Vorrichtung, welche die Magnetnadel schnell in die Ruhelage kommen läßt. Diese „**Dämpfung der Schwingungen**" kann durch Vergrößerung des Luftwiderstandes, etwa durch Anbringung von Papierfähnchen an den Aufhängedraht[2]), dann aber auch dadurch bewirkt werden, daß man die Nadel mit einem Kupferleiter umgibt[3]), welcher den Kern der Spule bildet; in der Kupferhülse entstehen nämlich Induktionsströme, welche durch die elektrodynamische Anziehung der Bewegung der Magnetnadel entgegenwirken. Stets nehmen die Amplituden der Schwingungen in geometrischer Progression ab. Bei aufeinander folgenden Schwingungen $a^1, a^2, a^3, a^4 \ldots$ ist

$$\frac{a^1}{a^2} = \frac{a^2}{a^3} = \frac{a^3}{a^4} = \ldots . = e^{\alpha},$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen, α das als Maß der Dämpfung geltende „**logarithmische Dekrement der Schwingungen**" ist; dasselbe ist eine Größe von positivem Wert. Ist die Schwingungsdauer ohne Dämpfung t, die mit Dämpfung t^1, so ist

$$t^1 = t \cdot \sqrt{\frac{\pi^2 + \alpha^2}{\pi^2}}.$$

Von den zahlreichen, für alle Zwecke der Strommessung konstruierten Galvanometern seien als Beispiele die folgenden kurz beschrieben. Das

Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske (Fig. 82 und 83)[4]) besteht aus zwei vertikal gestellten Multiplikatorgewinden, zwischen welchen an einer Spiralfeder ein Glockenmagnet hängt; die Dämpfung wird dadurch, daß der Magnet in der zylindrischen Bohrung einer Kupfermasse schwingt, eine so vollständige, daß die Schwingungen der Nadel aufgehoben werden und die Bewegung eine **aperiodische** wird. Die Feder des Glockenmagneten trägt einen horizontalen Zeiger, welcher unterhalb der das Gehäuse bedeckenden Glasplatte auf einem Teilkreise spielt, so daß dessen Rand von oben beobachtet werden kann. Die obere Befestigungsstelle der Spiralfeder selbst ist aber ebenfalls um

---

[1]) Biblioth. univers. **29**, p. 119; s. a. Pogg. Ann. Phys. Chem. **8**, p. 338 (1826).
[2]) Cf. A. Töpler, Pogg. Ann. Phys. Chem. **149**, p. 416.
[3]) Arago, Ann. Chim. Phys. 1824, p. 363 und 1825, p. 325.
[4]) Aus Kittler, Elektrotechnik **1**, p. 155.

dieselbe Achse mittels eines von außen zugänglichen Knopfes drehbar, und diese Drehung durch einen eigenen Zeiger abzulesen. Beide Zeiger stehen auf 0, solange kein Strom geht; sobald Strom vorhanden ist, wird der Magnetzeiger abgelenkt. Diese Ablenkung wird aber nicht beobachtet, vielmehr mißt man den Drehungswinkel, um welchen man den Spiralzeiger in entgegengesetzter Richtung drehen muß, um den

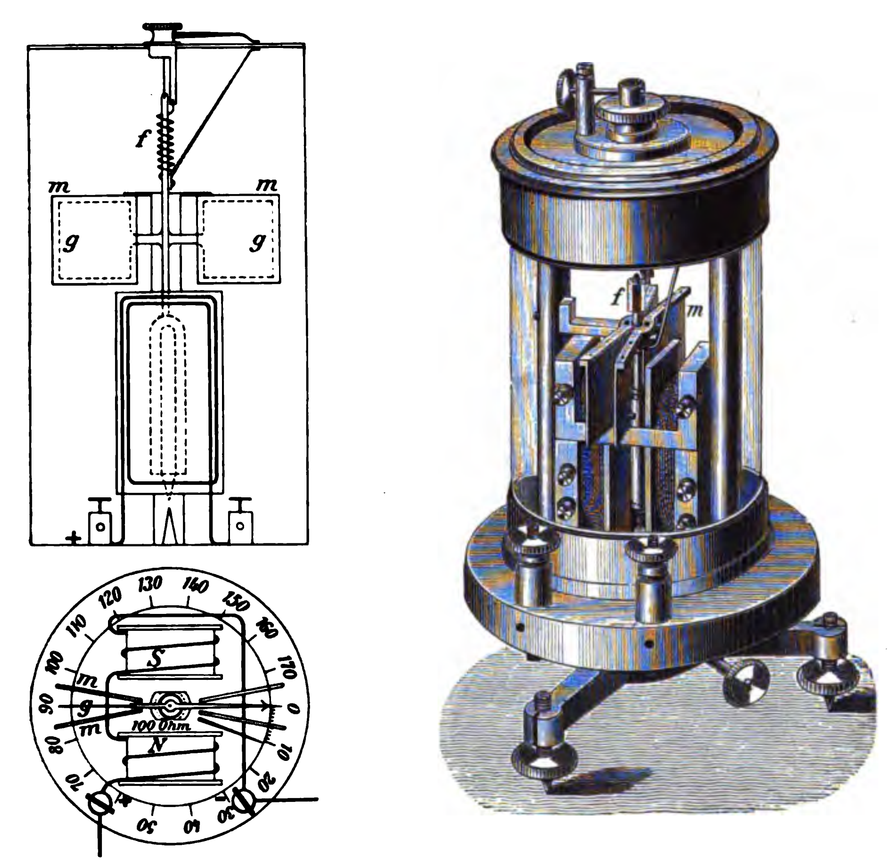


Fig. 82 u. 83. Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske.

Magnetzeiger wieder auf 0 zu bringen. Diesem Torsionswinkel ist innerhalb weiter Grenzen die Stromstärke proportional.

Das Instrument wird in zwei Empfindlichkeitsgraden hergestellt.

Bei den Instrumenten für schwächere Ströme beträgt der Widerstand des Multiplikators 100 Ohm; e i n Teilstrich des Kreises entspricht dann 0,0001 Amp.

Bei den Instrumenten für stärkere Ströme beträgt der Widerstand des Multiplikators = 1 Ohm, so daß ein Teilstrich des Kreises 0,001 Amp. entspricht.

Bei beiden Instrumenten kann man durch Einschaltung von Zusatzwiderständen = $^1/_9$ Ω bezw. $^1/_{99}$ Ω bezw. $^1/_{999}$ Ω die Empfindlichkeit um $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ bezw. $^1/_{1000}$ reduzieren, so daß dadurch z. B. bei

dem Galvanometer für stärkere Ströme 1 Strich der Teilung 0,01 bezw. 0,1 bezw. 1 Amp. anzeigt.

Der größte Torsionswinkel beträgt 170°, so daß diese Galvanometer zum Messen von Stromintensitäten zwischen 0,0001 und 170 Amp. verwendet werden können.

Die für den Gebrauch der Apparate notwendigen Zusatzwiderstände sind denselben entweder in besonderen Kästen beigegeben oder auch in denselben selbst untergebracht.

Vielfache Verwendung finden die

Spiegelgalvanometer nach dem System Deprez-d'Arsonval. Auf denselben hängt zwischen den Schenkeln eines kräftigen Magnetmagazins ein viereckiger Drahtrahmen zwischen zwei oben und unten an ihm befestigten Metalldrähten, welche gleichzeitig zur Stromzuführung dienen (Fig. 84)[1], derart aufgehängt, daß er um eine vertikale, zur Achse des Hufeisenmagneten senkrechte Achse sich drehen kann. Innerhalb des Rahmens befindet sich ein hohler Zylinder von weichem Eisen (Solenoid) zur Verstärkung der Intensität des magnetischen Feldes. Sobald durch den Rahmen ein Strom fließt, wird derselbe aus seiner Gleichgewichtslage abgelenkt, und die Größe der Ablenkung wird durch den am oberen Faden angebrachten Spiegel mittels Fernrohrs und Skala beobachtet. Das Rähmchen wird je nach dem Zweck mit niederem oder hohem Widerstand gewickelt.



Fig. 84. Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval

Ist F die Windungsfläche des Rahmens und i die Intensität des ihn durchfließenden Stromes, so ist sein magnetisches Moment F i. Wird die Ebene des Rahmens aus seiner Gleichgewichtslage im magnetischen Meridian um den Winkel α abgelenkt, so ist

$$H \, . \, F \, . \, i \, . \cos\alpha = c \, . \, \alpha,$$

worin H die Stärke des magnetischen Feldes und c den Torsionskoeffizienten des Aufhängungsdrahtes bedeutet. Die Intensität des Stromes ist dann

$$i = \frac{c}{HF} \, \frac{\alpha}{\cos\alpha}.$$

[1]) Dr. L. Grunmach, Lehrbuch der magnetischen und elektrischen Maßeinheiten etc. Stuttgart 1895.

Zur Regulierung [1]) der Anfangslage des Rahmens stellt man zunächst seine Ebene nahezu senkrecht zum magnetischen Meridian und korrigiert dann feiner mittels der Aufhängevorrichtung so lange, bis der Rahmen beim Hindurchleiten eines Stromes keine Ablenkung erfährt; hierauf dreht man ihn um 90°. Einen etwa noch vorhandenen Orientierungsfehler korrigiert man dadurch, daß man die Stromrichtung



Fig. 85. Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval von Gaus und Goldschmidt-Berlin.



Fig. 86. Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval von Gaus und Goldschmidt-Berlin.

in der Rolle umkehrt. Sind α und α^1 die den beiden einander entgegengesetzten Stromrichtungen entsprechenden beobachteten Ablenkungswinkel, so ist

$$i = \frac{c}{HF} \frac{\frac{\alpha + \alpha^1}{2}}{\cos \frac{\alpha + \alpha^1}{2}};$$

als absolute Empfindlichkeit ergibt sich

$$s_a = \frac{HF}{c} \frac{\cos \alpha}{1 + \alpha \operatorname{tang} . \alpha}$$

und als relative Empfindlichkeit

$$s_r = \frac{\alpha}{1 + \alpha \operatorname{tang} \alpha}.$$

[1]) Dr. L. Grumnach, Lehrbuch der magnetischen und elektrischen Maßeinheiten etc. Stuttgart 1895.

Die absolute Empfindlichkeit ist also proportional der Feldstärke und der Größe der Windungsfläche und für die kleinsten Ablenkungswinkel am größten, während die relative Empfindlichkeit für $\alpha = \cos \alpha$ oder für $\alpha =$ etwa 40^0 am größten ist.

W. Thiermann[1]) hat ein d'Arsonval-Galvanometer mit 20 Ohm Kupferwiderstand und der Empfindlichkeit 3×10^{-8} A. pro Millimeter Ausschlag und 1 m Skalenabstand mit einem Widerstandssatz versehen, der die Empfindlichkeit von 0,0007 bis 750 Volt zu variieren gestattet.

Fig. 85 und 86 zeigen ein Spiegelgalvanometer nach Deprez-d'Arsonval von Gaus und Goldschmidt in Berlin. Bei demselben schwingt das Solenoid an einem Platin-Iridiumfaden aufgehängt, der gleichzeitig als Stromzuführung zu dem Rähmchen dient, und dessen zweites Drahtende vermittels Platin-Silberspirale an die zweite Klemme des Instrumentes abgeführt ist. Durch die Formgebung der Magnete ist ein absolut homogenes und konstantes Feld erreicht, so daß die Angaben des Galvanometers sowohl von der örtlichen Aufstellung, Erdströmen, elektrischen Straßenbahnen und benachbarten Kraftfeldern unabhängig wie auch dauernd unveränderlich sind. Das ganze drehbare System ist aus dem feststehenden Polgehäuse unbeschadet herauszunehmen.

Technische Galvanometer; Ampèremeter.

Um jeden Augenblick die Betriebsstromstärke kontrollieren zu können, schaltet man stets zwischen Stromquelle und Zersetzungszelle

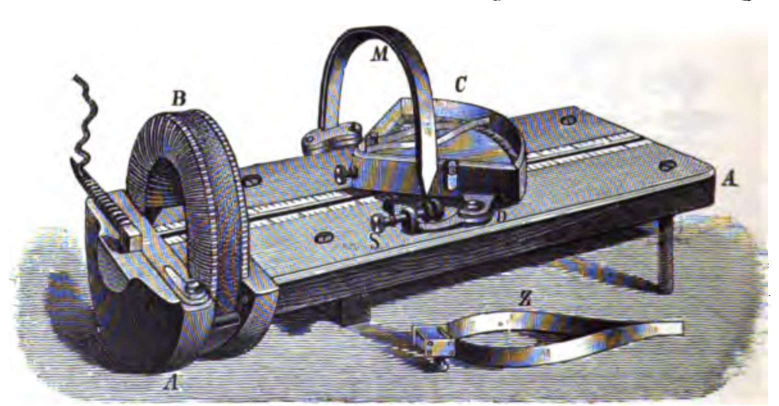


Fig. 87. Ampèremeter von Thomson.

ein Ampèremeter, d. h. ein Galvanometer mit empirisch angefertigter Ampèreskala in die Leitung ein.

Das Ampèremeter von Thomson, verfertigt von Breguet in Paris, ist für starke Ströme (Fig. 87)[2]). Eine Holzplatte A trägt einen Kupferreif B und ein Magnetometer C, welches in einem Falze in der Richtung der Achse des Kupferreifens verschoben werden kann. Die Magnetometernadel setzt sich zusammen aus vier magnetischen Stahl-

[1]) Elektrot. Zeitschr. **21**, p. 211 (1900).
[2]) Aus Wallentin, Mod. Elektr.

stäbchen, die in einem Aluminiumzeiger auslaufen, welcher über einer den Tangenten der Deviationen entsprechenden, auf Spiegelglas befindlichen Teilung spielt. Der Zeiger stellt sich auf den Nullpunkt der Skala ein, wenn die Ebene des Ringes im magnetischen Meridian liegt.

Ueber der Magnetnadel kann ein krummer Magnet angebracht werden; dadurch erreicht man eine Kompensation der örtlichen Schwankungen des magnetischen Feldes der Horizontalkomponente des Erdmagnetismus, indem dessen Wirkungen durch ein starkes Feld eines permanenten Magneten unterstützt werden.

Die Einstellung des Zeigers auf den Nullpunkt der Skala geschieht durch Drehen der Scheibe s.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes läßt sich durch Verschiebung des Galvanometers von dem zur Stromzufuhr dienenden Kupferringe verändern; die neben dem Falze angegebenen Zahlen geben die Deviation für 1 A. an, wenn die Gesamtintensität des Feldes = 1 ist, und wenn man die Vorderkante des Magnetometers auf diese Stelle bringt.

Das Federampèremeter von F. Kohlrausch[1]) wird von der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. für verschiedenste Stromstärken hergestellt. Es beruht auf der Eigenschaft einer vom Strome durchflossenen Drahtspule, eines sog. Solenoids, einen Zylinder oder eine Röhre aus weichem Eisen in der Richtung der Achse in sich hineinzuziehen (Fig. 88 und 89)[1]).

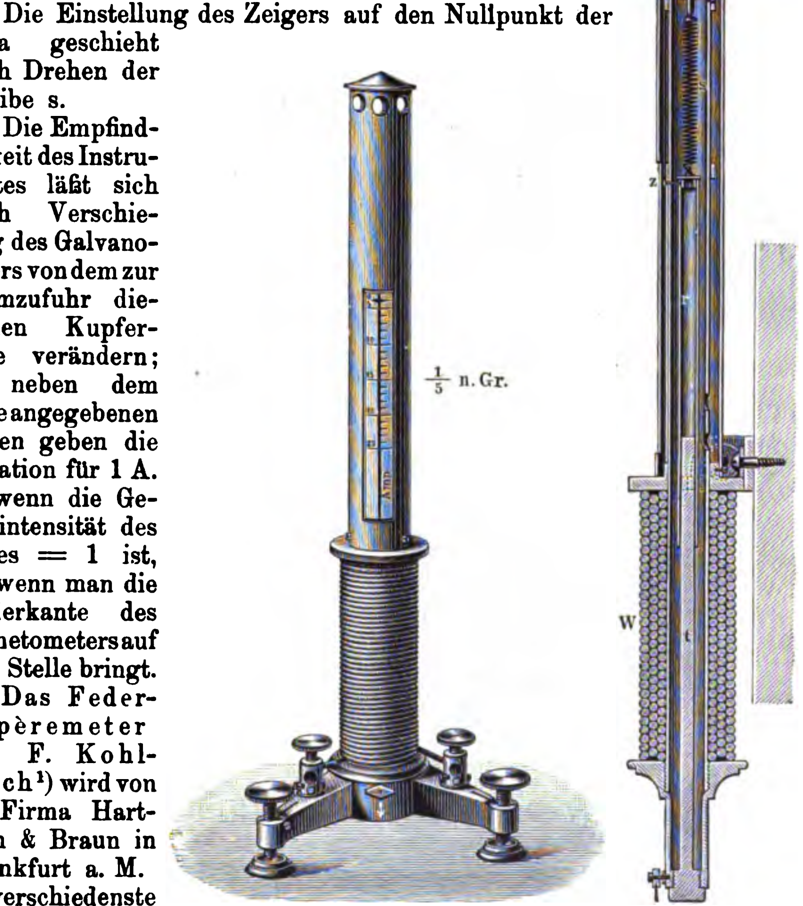


Fig. 88 u. 89. Federampèremeter von Kohlrausch.

Der Hohlzylinder r hängt an der Stahldrahtspirale s und wird, wenn durch die Windungen W des Solenoids ein Strom fließt, vorüber-

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 1884, p. 13.

gehend magnetisiert und über den Führungsstab t nach abwärts gezogen, bis durch die Ausreckung der Feder Gleichgewicht erzielt ist. Der Zeiger z macht die Bewegung mit und gleitet dabei über einer empirisch festgestellten vertikalen Skala, welche durch eine Umhüllungsröhre mit Glimmerfenster geschützt ist. Neben der Skala ist noch eine Millimeterskala aufgetragen.

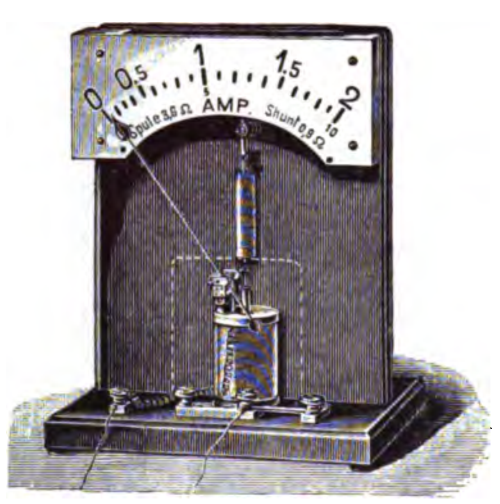


Fig. 90.
Demonstrationsampèremeter von Hartmann & Braun.

Das Instrument besitzt Luftdämpfung, indem sich der eingezogene Hohlzylinder über einen Holzkern schiebt.

Nach demselben Prinzip ist das in Fig. 90 wiedergegebene Demonstrationsampèremeter von Hartmann & Braun gebaut. Es wirken dabei sowohl der Eisenkern wie die Feder an einem Hebel, der mit einer Drehungsachse nebst Zeiger verbunden ist.

Das in verschiedener Form viel angewandte Dosenampèremeter von Hummel[1]) zeigt Fig. 91[2]). Dasselbe besteht aus einem horizontal liegenden Solenoid und einem exzentrisch angebrachten, ebenfalls horizontal in Spitzen gelagerten, dünnen, gebogenen Eisenblech, welches mit einem langen, vor einer Skala spielenden Zeiger verbunden ist. Das Gewicht des Eisenblechs ist durch den Zeiger nahezu ausbalanciert, so daß die Empfindlichkeit des Apparates ziemlich groß ist.

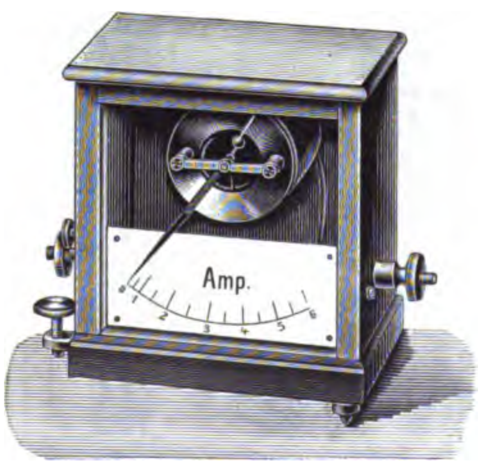


Fig. 91. Dosenampèremeter von Hummel.

Schließlich sei noch der Hitzdrahtampèremeter gedacht. Bei diesen Instrumenten ist ein vom Strom durchflossener kurzer Platinsilberdraht benutzt, dessen Verlängerung durch die Stromwärme mittels einer eigentümlichen Anordnung auf eine in Steinen gelagerte Achse mit Zeiger übertragen wird. Der Einfluß der äußeren Temperatur ist vollständig kompensiert. Eine von außen zugängliche Reguliervorrichtung gestattet — falls nach vorgekommener Ueber-

[1]) Zentralbl. f. Elektrotechn. 1884, 6, p. 770.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

anstrengung erforderlich — den Zeiger wieder auf den Nullpunkt zu führen; auf die Aichung ist eine solche Korrektion ohne Einfluß. Der Stromverbrauch des Meßdrahts ist bei diesen Instrumenten im Vergleich zu anderen auf demselben Prinzip beruhenden verhältnismäßig gering, und die Angaben derselben bleiben nach Messungen der Physikal.-Technischen Reichsanstalt dauernd richtig. Eine magnetische Dämpfung sorgt für aperiodische Einstellung des Zeigers. Gegenüber allen elektromagnetischen Starkstrominstrumenten haben diese kalorischen den Vorzug, daß sie von benachbarten Strömen gänzlich unabhängig und ohne weiteres für Gleich- und Wechselstrom brauchbar sind. Fig. 92 zeigt ein solches Instrument von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M.



Fig. 92. Hitzdrahtampèremeter.

Voltameter.

Die Voltameter sind Intensitätsmesser, welche auf der Zersetzung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom beruhen. Ihre Anwendbarkeit ergibt sich aus Faradays elektrolytischem Gesetze (s. S. 124). Das älteste derartige Instrument ist das 1834 von Faraday [1]) angewandte und in verschiedensten Konstruktionen ausgeführte

Knallgasvoltameter [1]),

dessen gewöhnliche Form eine graduierte Röhre mit eingeschmolzenen, am unteren Ende befindlichen gerillten Platinblechen ist, zwischen welchen 20⁰/₀ige Schwefelsäure (spez. Gew. 1,14) zersetzt wird. Ein Strom von 1 A. entwickelt in der Minute 10,44 ccm Knallgas, gemessen bei 0° und 760 mm Druck. Fig. 93 [2]) zeigt ein Knallgasvoltameter von Kohlrausch.

Der großen Bequemlichkeit, welche die Anwendung des Knallgasvoltameters bietet, stehen eine Reihe Nachteile gegenüber, welche den Gebrauch des Apparates zu Strommessungen sehr einschränken. Da ist zunächst die hohe Spannung, welche der Apparat erfordert, die je nach der Größe desselben 1,7 bis 2,5 Volt beträgt, und der dadurch verursachte Stromverlust für den Versuch zu erwähnen; dazu kommt die Löslichkeit des Knallgases in der verdünnten Säure, welche die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt; die Notwendigkeit der Strom-

[1]) Phil. Transact. für 1834; 7. Reihe der Exper. Unters. über Elektriz.; s. Jacobi, Pogg. Ann. Phys. Chem. (1839) 48, p. 26.
[2]) Aus Kittler, Elektrotechnik 1.

unterbrechung zur Feststellung des Knallgasvolumens, sowie endlich die Notwendigkeit, die Meßröhre öfter nachzufüllen.

Diese Umständlichkeiten und Fehlerquellen veranlaßten Bunsen, die Volumbestimmungen durch Gewichtsbestimmungen zu ersetzen. Sein Voltameter ist eine kleine mit zwei Platinelektroden versehene Flasche, welche durch ein mit konzentrierter Schwefelsäure (bezw. Chlorcalcium) beschicktes Röhrchen zum Trocknen des entweichenden Knallgases geschlossen ist. Der Gewichtsverlust dieses, 20%ige Schwefelsäure (oder nach Oettel 10 bis 20%ige Natronlauge) haltenden, Apparates nach dem Durchgange des Stromes ergibt die Menge des zersetzten Wassers. 0,5363 mg Knallgas entspricht 1 ccm.

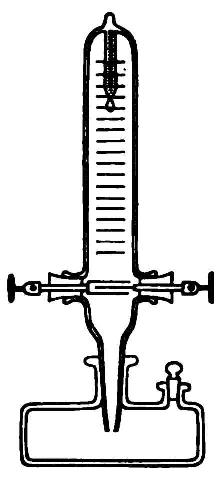


Fig. 93. Knallgasvoltameter.

Nach Meidinger [1]) liegt die Hauptfehlerquelle des Knallgasvoltameters im Sauerstoff, der zum Teil zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verbraucht wird. Er empfiehlt daher, nur den Wasserstoff zu messen und denselben an einer nicht zu großen Drahtkathode zur Abscheidung zu bringen. Die Schwefelsäure muß vor dem Gebrauch zur Zerstörung von etwa vorhandenem Wasserstoffsuperoxyd ausgekocht werden. Bei Einhaltung „dieser Vorsichtsmaßregeln ist das Voltameter ein höchst bequemes und zuverlässiges Meßinstrument starker galvanischer Ströme".

Weit zweckmäßiger ist es aber jedenfalls, die Ablagerung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze an der Austrittsstelle des Stromes zur Messung seiner Intensität zu benutzen.

Silbervoltameter.

Von den Metallvoltametern ist Poggendorffs Silbervoltameter das genaueste, weil die durch den Strom abgeschiedene Menge Silber relativ groß (1 A. scheidet in der Minute 0,06708 g, in einer Stunde 4,0248 g Silber ab; 1 g Silber entspricht 894,46 Coulombs) und daher, selbst bei schwachen Strömen, leicht genau zu wägen ist. Es ist deshalb auch das Silbervoltameter bei der gesetzlichen Definition des Coulomb zu Grunde gelegt worden (S. 116).

Die Bedingungen, unter denen das Silber abzuscheiden ist, sind nach den vom Bundesrat für das Reichsgesetz vom 1. Juni 1898 erlassenen Ausführungsbestimmungen folgende:

„Die Flüssigkeit soll eine Lösung von 20 bis 40 Gewichtsteilen reinen Silbernitrats in 100 Teilen chlorfreien destillierten Wassers sein: sie darf nur so lange benutzt werden, bis im ganzen 3 g Silber auf 100 ccm der Lösung elektrolytisch ausgeschieden sind.

Die Anode soll, soweit sie in die Flüssigkeit eintaucht, aus reinem Silber bestehen. Die Kathode soll aus Platin bestehen. Uebersteigt die auf ihr abgeschiedene Menge Silber 0,1 g auf das Quadratzentimeter, so ist das Silber zu entfernen.

[1]) Meidinger, Ann. Chem. Pharm. 11, p. 57 (1858).

Die Stromdichte soll an der Anode ein Fünftel, an der Kathode ein Fünfzigstel Ampère auf das Quadratzentimeter nicht überschreiten.

Vor der Wägung ist die Kathode zunächst mit chlorfreiem destilliertem Wasser zu spülen, bis das Waschwasser bei dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure keine Trübung zeigt, alsdann 10 Minuten lang mit destilliertem Wasser von 70 bis 90° auszulaugen und schließlich mit destilliertem Wasser zu spülen. Das letzte Waschwasser darf kalt durch Salzsäure nicht getrübt werden. Die Kathode wird warm getrocknet, bis zur Wägung im Trockengefäß aufbewahrt und nicht früher als 10 Minuten nach der Abkühlung gewogen."

Es empfiehlt sich, um durch eventuelles Abfallen von Anodenteilchen keine Fehler zu erhalten, unter die Anode ein Glasschälchen anzubringen.

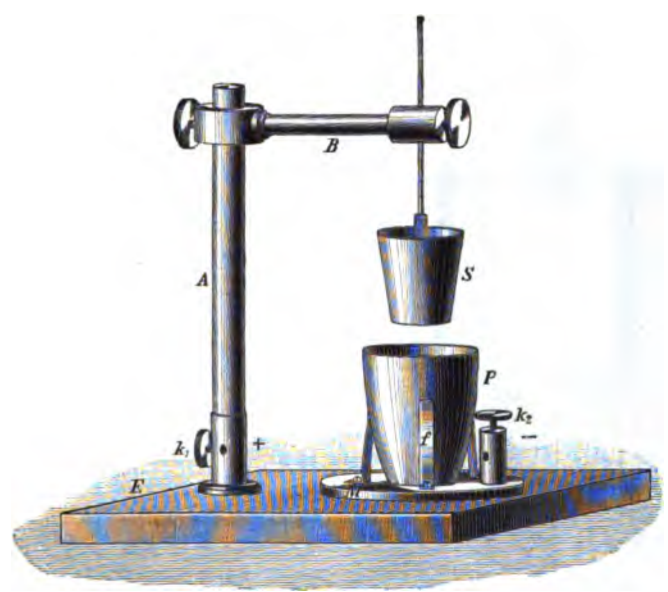


Fig. 94. Silbervoltameter.

Der mittlere Fehler einer Bestimmung beträgt bei zur Wägung kommenden 0,5 bis 1 g Silbers ca. ± 0,03 %.

Die Fehler des Silbervoltameters sind nach Richards und Collins[1]) hauptsächlich durch Verunreinigung der Lösung an der Anode bedingt[2]) und werden vermieden, wenn man die Anode durch eine Pukallsche Zelle von der Kathodenflüssigkeit trennt.

Nach A. Leduc[3]) bilden sich bei der Elektrolyse konzentrierter Silbernitratlösungen an einer Platinanode braune, oktaedrische oder nadelförmige Kristalle, die nach Berthelot aus $4Ag^2O \cdot 2AgNO^3 \cdot H^2O$ zusammengesetzt sind; zugleich entsteht Salpetersäure, die bei bestimmter Konzentration auf die Verbindung unter Entwicklung von Sauerstoff einwirkt. Der bei der Elektrolyse der vorhandenen Säure entstehende Wasserstoff wird nicht frei, sondern tritt im Sinne folgender Gleichungen in Reaktion:

$$2AgNO^3 + 10H = NH^4NO^3 + 3H^2O + 2Ag$$
$$2HNO^3 + 8H = NH^4NO^3 + 3H^2O.$$

[1]) Th. W. Richards und Collins, Zeitschr. phys. Chem. **32**, p. 321 (1900).
[2]) Th. W. Richards und George W. Heimrod, Das. **41**, p. 302 (1902).
[3]) Leduc, Compt. rend. **135**, p. 23 u. 237 (1902).

Bei Anwendung einer löslichen Anode geht bei geringer Anodenstromdichte die Elektrolyse in normaler Weise vor sich, während bei großer Stromdichte ein neutrales Bad sauer wird und an Silber verarmt. Da die entstandene Säure dauernd an der Kathode zerstört wird, so kann ihre Konzentration einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten; ein stark saures Bad zeigt demnach während der Elektrolyse Abnahme der Säure.

Die elektromotorische Gegenkraft eines Silbergalvanometers ist nicht zu vernachlässigen, sondern beträgt gegen 0,03 Volt.

Kupfervoltameter [1]).

Das Kupfervoltameter besteht aus zwei — bezw. bei starken Strömen drei — Kupferplatten, von denen die eine dünn gewählt und als Kathode, die andere — bezw. die beiden anderen zu beiden Seiten der Kathode angeordneten — dicker genommen und als Anode verwendet wird (Fig. 94).

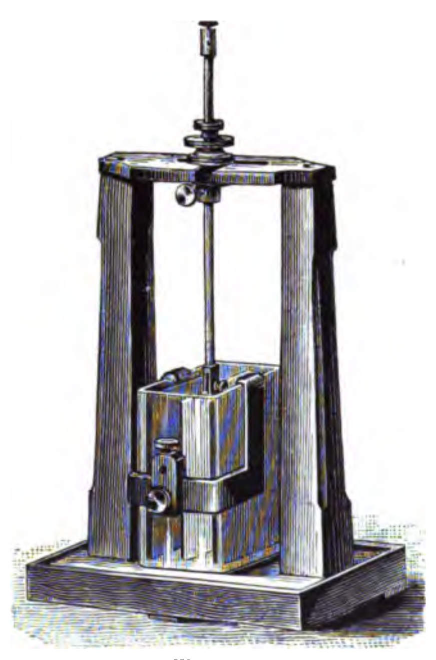


Fig. 95.
Kupfervoltameter von Hartmann & Braun.

Fig. 95 zeigt eine Anordnung von Ostwald [2]). Die Kathode wird aus dünnem Schablonenblech ausgeschnitten, wobei deren Größe der zu messenden Stromstärke angepaßt wird; der Stiel wird schmal gewählt, so daß die Berührungslinie von Luft, Flüssigkeit und Metall möglichst klein ist. Die Kathode wird vor der Messung galvanisch verkupfert, zweimal mit Wasser und darauf mit Alkohol abgekühlt, über einer erhitzten Eisenplatte getrocknet und gewogen. Bei der definitiven Messung wird ebenso verfahren.

Die Elektroden hängen in Kupfervitriollösung, deren Zusammensetzung nach Oettel [3]) geeigneterweise in folgendem Verhältnisse gewählt wird:

15 g kristallisiertes Kupfervitriol,
5 g konzentrierte Schwefelsäure,
5 ccm Alkohol,
100 ccm Wasser.

Leicht ersichtlich ist, daß während des Versuches für gleichmäßige Zusammensetzung der Kupferlösung Sorge zu tragen ist. Man erreicht das durch Umrühren oder Einleiten eines indifferenten Gasstromes (Wasserstoff oder Kohlendioxyd).

Zur genauen Bestimmung geringer Strommengen ist es nötig, aus dem Elektrolyten die Luft durch Wasserstoff zu verdrängen und dieses

---

[1]) Cf. Hammerl, Wien. Akad. Ber. 1883, 2, p. 278.
[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen p. 430.
[3]) Chem. Ztg. 1893, p. 543.

Gas während der Elektrolyse in langsamem Strom die Kupferlösung passieren zu lassen [1]). Zu beachten ist ferner, daß die Temperatur niedrig bleibt und die Stromdichte richtig bemessen wird; bei 0,05 A./qdm können schon erhebliche Fehler auftreten; bei Stromdichten über 0,4 A./qdm resultieren aber richtige Werte [1]).

F. Foerster [1]) empfiehlt zur Voltameterfüllung eine Lösung von 125 g $CuSO^4 + 5$ aq. und 50 g H^2SO^4 von 1,84 spez. Gew. auf 1 Liter.

Zu beachten ist, daß die Kathodenstromdichten nur bis zu einem durch die Konzentration des Elektrolyten gegebenen Maximum gesteigert werden, bei Ueberschreitung dieses Wertes scheidet sich Kupfer pulverig ab. Diese Grenze erhöht sich mit der Konzentration z. B. für 2 Aequivalentgrammgewichte $CuSO^4$ etwa 10 A./qdm, für 1 Grammäquivalent etwa 1 A./qdm, für 0,05 Grammäquivalent etwa 0,15 A./qdm. Foerster empfiehlt 2 A./qdm nicht zu überschreiten, während der Elektrolyt für $CuSO^4$ und H^2SO^4 normal ist. Aus der Gewichtsabnahme der Anode läßt sich die Elektrizitätsmenge nicht bestimmen.

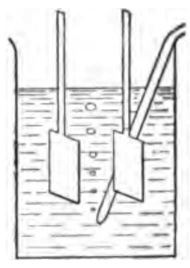


Fig. 96. Kupfervoltameter von Ostwald.

Hingewiesen sei auf die Voltametrische Wage, die Pfannhäuser [2]) patentiert ist, bei welcher die Kathode an einem Hebelarm einer Wage befestigt ist, so daß man in jedem Augenblick ohne Zeitverlust die durch das Voltmeter gegangene Strommenge feststellen kann. Nach einer dem Verfasser im Jahre 1897 zugegangenen brieflichen Mitteilung wurde dieser Gedanke damals bereits seit längerer Zeit von Prof. Karl Domalip in Prag praktisch verwertet.

W. K. Shepard verwendet für das Kupfervoltameter, um auch stärkere Ströme ohne unbequeme Vergrößerung des Apparates mit genügender Genauigkeit messen zu können, eine neutrale Kupfersulfatlösung, die folgendermaßen hergestellt wird: Eine konzentrierte Kupfervitriollösung wird durch Kochen luftfrei gemacht und dann 1 Stunde lang bei 100° zur Neutralisation in Kontakt mit metallischem Kupfer erhalten; zu der Lösung, welche die Dichte 1,2 zeigt, wird eine geringe Menge Chlorammonium gefügt [3]).

Ueber das Auftreten von Schlamm an Kupferanoden s. den Abschnitt Kupfer.

Ein Coulomb ist äquivalent 0,3294 mg Cu; 1 g Cu entspricht daher 3040 Coulombs. Das Kupfervoltameter steht an Zuverlässigkeit dem Silbervoltameter nach; einmal sind die durch die Einheit der Strommenge niedergeschlagenen Kupferquantitäten 3,5mal so klein als die äquivalenten Silbermengen, dann sind die Fehler größer, indem dieselben nach Ostwald 0,1 bis 0,3 % betragen können.

Alle Voltameter geben die durchschnittliche Stromstärke während der Zersetzungszeit; sie stehen deshalb den magnetischen Meßinstrumenten nach, welche die Stromstärke in jedem Augenblicke des Messens anzeigen.

Ampère-Stundenzähler

sind Apparate, welche die während einer beliebigen Zeit durch den Stromkreis geflossene Elektrizitätsmenge anzeigen. Zur Konstruktion

---

[1]) F. Foerster, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 479 und 493.
[2]) D.R.P. Nr. 120843. Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 923 (1901).
[3]) Chem. Zentralbl. 1901, II, p. 451.

solcher Instrumente läßt sich wiederum sowohl die chemische als die elektromagnetische Wirkung des Stromes benutzen.

Im ersteren Falle können wir z. B. ein Kupfervoltameter verwenden. Da durch einen Strom von 1 A. in einer Stunde auf der Kathode 1,1858 g Kupfer abgeschieden werden, so erhalten wir dadurch den Wert für eine A.-Stunde als Grundlage der Messung. Der erste derartige A.-Stundenzähler stammt von Edison; derselbe benutzte als Elektroden Zinkplatten, als Elektrolyten Zinkvitriollösung. Die ungenügende Genauigkeit und die Unbequemlichkeit der Wägung haben indessen die Aufgabe der Verwendung dieses Apparates herbeigeführt.

Neuerdings sind für Gleichstromanlagen selbsttätig registrierende Elektrizitätszähler konstruiert worden, welche auf elektrolytischem Prinzipe gegründet sind. Zur Erläuterung des Prinzips mögen einige derselben hier Platz finden.

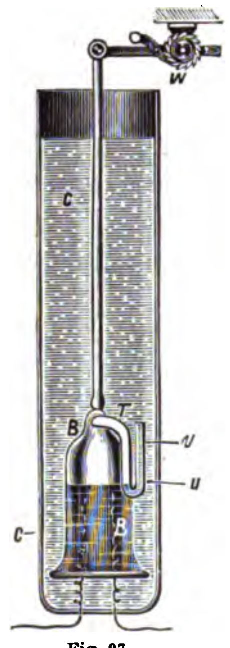


Fig. 97. Waterhouse-Elektrizitätsmesser.

Der **Waterhouse-Elektrizitätsmesser** (Fig. 97) [1]) besteht aus der Zersetzungszelle C, durch deren Boden die Platinelektroden unter die mit Heberrohr T versehene Glocke B geführt sind; als Elektrolyt dient 12%ige Schwefelsäure. Hat sich während des Betriebes die Glocke mit so viel Gas gefüllt, daß die Flüssigkeit im Heberrohre bis zum Niveau u zurückgedrängt ist, so wird die ganze in der Glocke befindliche Gasmenge durch dieses Rohr entweichen. Das Heben der Glocke während der Gasansammlung und das Sinken derselben während des Entleerens wird durch ein Hebelwerk auf eine Registriervorrichtung W übertragen.

Um nun unabhängig zu sein von elektrischen Verschiedenheiten des Widerstandes in der Zelle, sind zwei solche Apparate in Verbindung derart, daß sie, wenn kein Stromverbrauch stattfände, in ihrer zählenden Wirkung sich aufheben würden, bei Stromverbrauch aber die Differenz ihrer einzelnen Zählungen zur Aufzeichnung bringen.

Das nachstehende Schema (Fig. 98) soll den elektrischen Teil des Zählers erläutern: E ist die Elektrizitätsquelle; L sind Bäder oder Lampen; R ist ein kleiner Widerstand in der Hauptleitung N und P ist der positive Leitungsdraht. Beträgt die Spannung zwischen N und P 100 Volt, so ist ein Nebenschluß D von 1200 Ohm Widerstand zwischen P und 3 angebracht. Dieser teilt sich bei 3 in die beiden Zweige m und n, welche bei X und Y, also vor und hinter dem Widerstande R, mit der Leitung N verbunden sind. Wenn nun kein Strom zu den Arbeitszellen oder den Lampen geht, dann geht auch kein Strom durch R, so daß zwischen X und Y kein Potentialunterschied vorhanden ist. Es würden also in m und n Ströme gehen, welche sich umgekehrt verhalten wie die Widerstände m und n. Wird aber

[1]) El. Rev. 34, p. 695 (1894). — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 128. — Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 171.

Strom verbraucht, dann wird der an die Arbeitsstätte fließende Strom in X und Y eine Potentialdifferenz erzeugen, welche von der Stromstärke abhängt. Dadurch wird aber auch ein Strom durch m und n gehen, welcher den ersten Strom in n schwächt, in m verstärkt.

Wird nun an Stelle des Widerstandes m und n je eine elektrolytische Zelle wie die beschriebene eingefügt, wie es 1 und 2 in Fig. 99

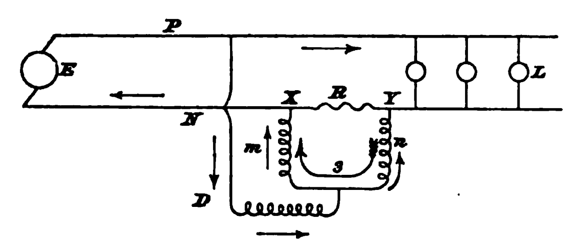


Fig. 98. Schema zum Waterhouse-Elektrizitätszähler.

andeuten soll, dann wird bei der Gleichheit derselben nur die Wirkung der Differenz der sie durchfließenden Ströme zur Aufzeichnung gelangen, welche durch d abgelesen werden kann. Die Potentialdifferenz zwischen X und Y ist auf 0,5 Volt begrenzt, es kann also von R aus keine direkte elektrolytische Einwirkung erfolgen, nur der Strom im Nebenschlusse D wirkt elektrolytisch ein.

An dem Zähler ist noch die Einrichtung getroffen, vermittels derer nur bei Stromverbrauch eine Einschaltung erfolgt. Zu ersetzen

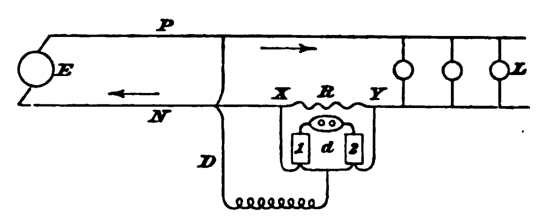


Fig. 99. Schema zum Waterhouse-Elektrizitätszähler.

ist von Zeit zu Zeit allein das verdampfende Wasser, sonst kann keine Veränderung oder Zerstörung eintreten.

Den **Elektrizitätszähler von Grassot, Ducretet und Lejeune**[1]) gibt in seiner Einrichtung schematisch die Fig. 100 wieder. Ein genau kalibrierter, vertikal aufgehängter Silberdraht F mit konischer Spitze steht auf einer Glasplatte A. Er taucht ein wenig in eine Sibernitratlösung ein und trägt an seinem oberen Ende ein Gewicht P, welches das untere Ende fortwährend auf die Platte A drücken soll. Wird durch diesen Draht vermittels einer Feder S ein Strom zugeleitet, so wird an seinem unteren Ende eine der Stromstärke proportionale Menge Silber aufgelöst, so daß der Verbrauch an Draht ein Maß für die durch den Apparat gegangene Stromstärke abgibt.

Um diesen Verbrauch messen zu können, ist der Draht an eine Walze G von bekanntem Durchmesser angedrückt, und zwar mit meh-

[1]) L'Electricien 1894, 2, 8, p. 29. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 129.

reren Kontakten vermittels der Feder S, welche auch den Strom zuführt. Bei seinem Herabgehen nimmt der Draht die Walze G mit, zu welchem Zwecke die Einrichtung äußerst beweglich gemacht ist. Wenn auf die Achse dieser Walze ein Zeiger L aufgesetzt ist, welcher vor einem in Ampèrestunden geteilten Zifferblatte C sich befindet, so kann die verbrauchte Stromintensität direkt abgelesen werden.

In Wirklichkeit läßt man nur einen Teil des Verbrauchsstromes durch die Zählvorrichtung hindurchgehen. Dazu bringt man in die Hauptleitung zwischen den Klemmen J und J′ einen geringen Widerstand R an und hierzu im Nebenschluß den Zähler mit einem großen Zusatzwiderstande R′. Der Widerstand der elektrolytischen Zelle ist so gering, daß man annehmen kann, der Strom teilt sich zwischen R

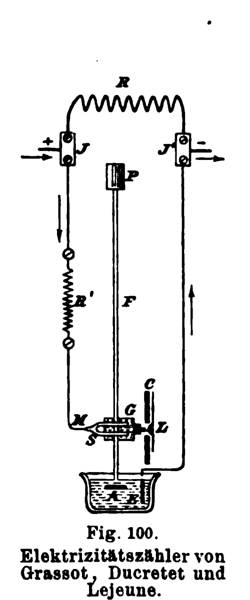


Fig. 100.
Elektrizitätszähler von Grassot, Ducretet und Lejeune.

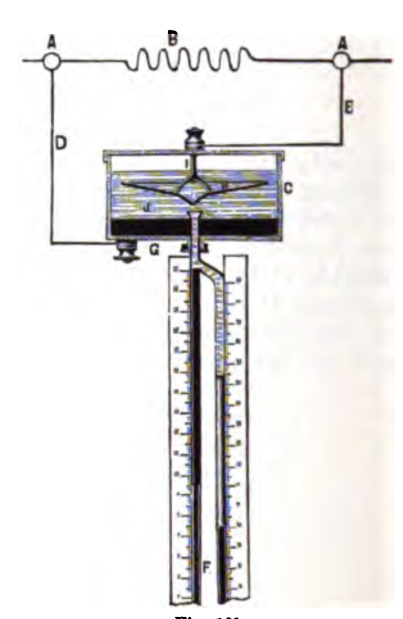


Fig. 101.
Elektrizitätszähler von Anders und Kottgen.

und R′ im umgekehrten Verhältnisse ihrer Widerstände. Hiernach ist die Teilung des Zifferblattes vorzunehmen.

Der Silberdraht muß etwa jeden Monat durch einen neuen ersetzt werden; das elektrolytische Silber sammelt sich auf der Elektrode E.

Für ein Instrument von 3 A. Maximalstromverbrauch sind die Verhältnisse folgende: R = 0,4 Ohm; R′ = 2750 Ohm; die Fehler sind bei 0,5 A. Strom etwa 6%, bei $1\frac{1}{2}$ A. 2% und bei 3 A. 0%.

Den **Elektrizitätsmesser von Anders und Kottgen**[1]) veranschaulicht die Fig. 101[1]). In die Hauptleitung A wird ein bekannter Widerstand B eingeschaltet und parallel zu diesem mit Hilfe der Nebenschlußleitung D E die Zersetzungszelle C, welche aus einem mit Deckel ver-

[1]) Engl. Patent Nr. 21480 vom Jahre 1892. — Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**, p, 18.

sehenen Gefäße aus nichtleitendem Materiale besteht; durch ihren Boden ist ein sich trichterförmig erweiterndes Glasrohr F eingeführt, dessen unteres Ende ebenso wie das des sich anschließenden Zweigrohres geschlossen ist. Innerhalb des Gefäßes C befindet sich zunächst eine als Anode dienende Quecksilberschicht, welcher der Strom durch den Boden der Zelle hindurch vom Drahte D zugeführt wird; der Elektrolyt J besteht aus einer Quecksilbersalzlösung. In derselben ist an einem isolierten Metallhalter I die konisch gebogene Metallplatte H als Kathode aufgehängt. Dieselbe ist behufs möglichst widerstandsloser Zirkulation des Elektrolyten durchlocht.

Bei Stromverbrauch in der Hauptleitung wird ein bestimmter Teil — 1/10 oder 1/100 — des Gesamtstromes durch C hindurchgehen, wodurch sich an der Platinkathode H Quecksilber abscheidet, während durch Lösung einer entsprechenden Menge Anodenquecksilber der Elektrolyt sich in gleicher Konzentration hält. Das an der Kathode abgeschiedene Quecksilber läuft an der Spitze des Kegels zusammen und tropft in das Rohr F, welches an seinem unteren Ende eine Skala trägt, so daß man aus der Höhe des Quecksilbers den Stromverbrauch direkt ablesen kann.

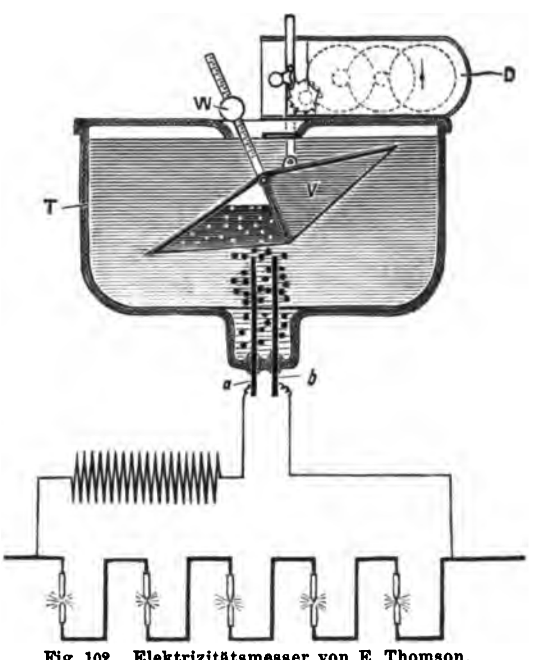


Fig. 102. Elektrizitätsmesser von E. Thomson.

Das an F angeschmolzene Glasrohr ist gewissermaßen ein Notrohr; das Erscheinen von Quecksilber in demselben erinnert an die Notwendigkeit einer Entleerung des Sammelrohres, zu welchem Zwecke der Apparat so weit geneigt wird, daß das Quecksilber nach C zurückfließt.

Der elektrolytische Strommesser von Elihu Thomson[1]) (Fig. 102)[2]) besteht aus einem Flüssigkeitsbehälter T, in welchen die Elektroden a und b so eingeführt sind, daß das beim Stromdurchgange durch den Elektrolyten entwickelte Gas unter die eine Hälfte eines zweiteiligen Daches V steigt. Hat sich hier genügend Gas angesammelt, so hebt sich diese Dachhälfte und bringt dadurch die andere über die Elektroden, während die erstere sich des Gases entledigt. Ein Zählwerk registriert die Anzahl der Hin- und Herbewegungen des Daches, also die Menge des entwickelten Gases und damit die Strommenge. W ist ein Gegengewicht.

---

[1]) U.S.A. P. Nr. 532839 v. 22. Jan. 1895.
[2]) Aus Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 12.

In der Figur ist auch die Einschaltung des Apparates in einen Stromkreis angedeutet.

Eine von **Tesla**[1]) herrührende Form eines elektrolytischen Elektrizitätszählers ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Leiter in eine Lösung taucht, derart, daß Metall aus der Lösung niedergeschlagen oder fortgeführt werden kann, daß der elektrische Widerstand des Leiters in bestimmtem Verhältnisse zu der Stärke des Stromes, dessen Energie gemessen werden soll, sich ändert, wobei diese Aenderung des Widerstandes als Maß der Energie dient und ferner einen Registriermechanismus betätigen kann, wenn der Widerstand über oder unter eine gewisse Grenze steigt oder sinkt.

Der Apparat besteht aus einer elektrolytischen Zelle, durch welche zwei Leiter parallel zueinander und dicht nebeneinander hindurchgeführt sind; dieselben werden mittels eines Widerstandes so hintereinander geschaltet, daß zwischen ihnen auf ihrer ganzen Länge eine gleiche Potentialdifferenz besteht. Die freien Enden oder Klemmen der Leiter werden entweder in Serie in den Stromkreis, welcher die Lampen oder andere Apparate speist, oder parallel zu einem Widerstande in dem Stromkreise und in Serie zu den Stromverbrauchsapparaten geschaltet. Unter solchen Umständen stellt ein die Leiter durchfließender Strom eine Potentialdifferenz zwischen ihnen her, welche der Stromstärke proportional ist, infolgedessen ein Stromübergang von dem einen Leiter zum anderen durch die Lösung stattfindet. Die Stärke dieses Uebergangsstromes ist proportional der Spannungsdifferenz und daher auch der Stärke des durch die Leiter fließenden Stromes. Da ferner zwischen den beiden Leitern über ihre ganze, der Einwirkung der Lösung ausgesetzte Länge eine konstante Spannungsdifferenz besteht, so ist die Stromdichte durch eine solche Lösung in allen entsprechenden Punkten dieselbe, und daher der Niederschlag an der ganzen Länge des einen Leiters entlang gleichmäßig, während das Metall von dem anderen Leiter gleichmäßig gelöst wird. Dadurch wird der Widerstand des einen Leiters vermindert, der des anderen erhöht; beides aber proportional der Stärke des die Leiter durchfließenden Stromes. Aus dieser Aenderung des Widerstandes läßt sich die aufgewendete Stromenergie leicht berechnen.

Fig. 103 zeigt einen solchen Apparat. G ist ein Gleichstromgenerator; L L sind die Leiter des von demselben ausgehenden Stromkreises. A ist eine Glasröhre, deren Enden etwa durch isolierende Stöpsel oder Kappen B B geschlossen sind. C C′ sind zwei sich durch die Röhre A erstreckende Leiter, deren Enden durch die Stöpsel B hindurch nach daran befestigten Klemmen gehen. Diese Leiter können gerippt oder in anderer passender Weise hergerichtet sein, um den gewünschten elektrischen Widerstand darzubieten. R ist ein Widerstand, der mit den beiden Leitern C C′ hintereinander geschaltet ist. Die freien Enden der letzteren sind mit je einem der Leiter L verbunden.

Zur Benutzung des Apparates werden zunächst die Widerstände

---

[1]) Nicola Teslas Untersuchungen über Mehrphasenströme und über Wechselströme hoher Spannung und Frequenz; zusammengestellt von Thomas Commerford Martin; deutsch von Maser. Halle a. S. 1895. Wilh. Knapp.

der beiden Leiter C C′ genau gemessen, darauf wird eine gegebene Zeit lang ein bekannter Strom durch das Instrument geschickt und durch eine zweite Messung die Vergrößerung und Verkleinerung des Widerstandes der beiden Leiter festgestellt. Aus diesen Daten erhält man die Konstanten des Instrumentes, d. h. z. B. die Vergrößerung des Widerstandes des einen Leiters oder die Verringerung des Widerstandes des anderen per Lampen- etc. Stunde. Diese beiden Messungen kontrollieren offenbar einander, da die Zunahme des einen Leiters gleich der Abnahme des anderen ist; eine weitere Kontrolle erhält man, wenn

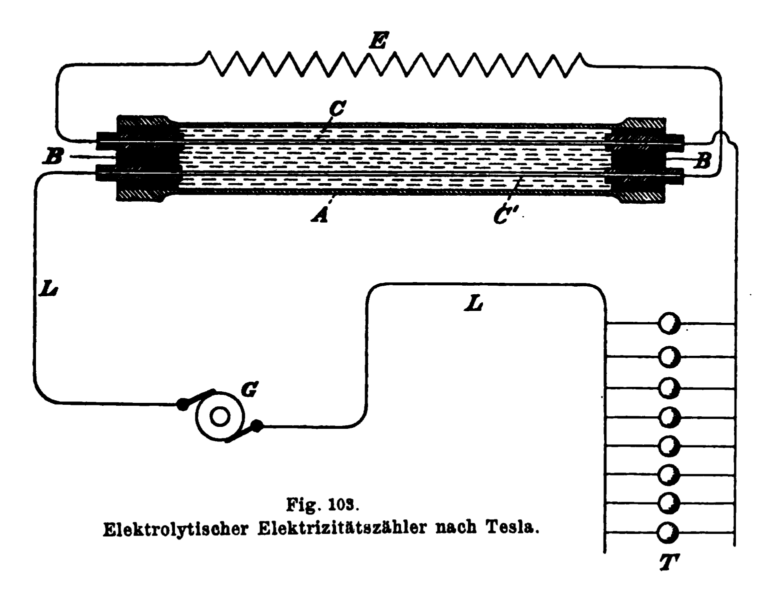


Fig. 103.
Elektrolytischer Elektrizitätszähler nach Tesla.

man beide Drähte in Hintereinanderschaltung mit dem Widerstande mißt, da in diesem Falle der Widerstand der ganzen Anordnung konstant bleiben muß.

In Fig. 103 sind die Leiter C C′ parallel geschaltet, so daß der bei X sich teilende Strom in dem einen Zweige zuerst durch einen Widerstand R′ und dann durch den Leiter C hindurchgeht, während er in dem anderen Zweige zuerst durch den Leiter C′ und dann durch den Widerstand R″ fließt. Die Widerstände R′ und R″ sind gleich, ebenso die Widerstände der Leiter C und C′; zweckmäßig ist es, daß die resp. Widerstände der Leiter C C′ ein bekannter und passend gewählter Bruchteil der Widerstände R′ R″ seien. Man sieht, daß hier eine konstante Spannungsdifferenz zwischen den Leitern C und C′ ihrer ganzen Länge nach besteht.

Es ist klar, daß nach jeder Messung oder Registrierung einer gegebenen Widerstandsänderung in dem einen oder in beiden Leitern die Richtung des Stromes geändert oder das Instrument umgekehrt werden muß, damit der teilweise in Lösung gegangene Leiter regeneriert wird und umgekehrt.

Dieses Prinzip ist mehrfacher Abänderungen fähig; z. B. kann, da es ein Teil des Stromkreises, d. h. der Leiter C oder C′, ist, dessen

Widerstand proportional zur Stromstärke sich ändert, diese Aenderung benutzt werden, um ein Zählwerk zu betätigen. Der Einfachheit halber ist es jedoch besser, die Energie durch Widerstandsmessungen zu berechnen.

Als Vorteile dieser Apparate werden besonders hervorgehoben, daß es möglich ist, den aufgewendeten Energiebetrag mittels eines geeignet konstruierten Ohmmeters direkt abzulesen, ohne den Niederschlag wägen zu müssen; ferner kann der ganze zu messende Strom durch den Apparat geschickt werden, so daß die Anwendung von

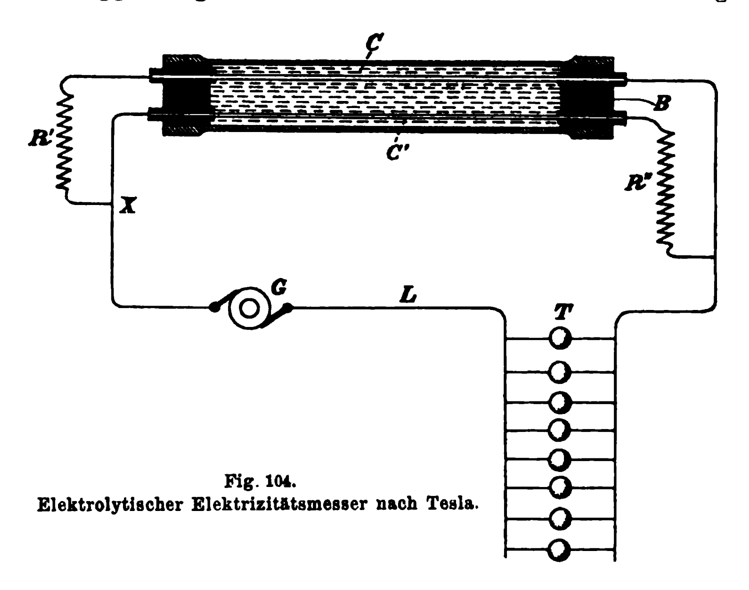


Fig. 104.
Elektrolytischer Elektrizitätsmesser nach Tesla.

Nebenschlüssen nicht erforderlich ist; schließlich wird die Genauigkeit des Apparates und die Richtigkeit der Angaben durch Temperaturänderungen nur wenig beeinflußt. Auch sollen solche Zähler den Vorteil größerer Oekonomie und geringer Raumbeanspruchung sowie der billigeren Herstellung besitzen.

Auf **elektromagnetischer Wirkung** beruht der sehr verbreitete **Ampèrestundenzähler von Aron.** Das Prinzip desselben ist folgendes: Die Schwingungszeit eines gewöhnlichen Pendels ist abhängig von der Schwerkraft; wird diese durch eine zweite Kraft vergrößert oder verkleinert, so wird auch die Schwingungszeit des Pendels größer oder kleiner. Verbindet man das Pendel mit einer Uhr, so wird dieselbe vor- oder nachgehen, und es läßt sich daher die zweite Kraft ermitteln, wenn wir die Gangdifferenz der von ihr beeinflußten und einer nur unter dem Einfluß der Schwerkraft gehenden Uhr feststellen.

Die Fig. 105 und 106 geben eine Anschauung von dem Aron-Zähler. Derselbe besteht aus zwei Uhren; das Pendel der einen unterliegt allein der Einwirkung der Schwerkraft; das zweite Pendel endet in einen Magnetstab, dessen einer Pol nach unten gerichtet ist, und unter diesem befindet sich eine Drahtspule. Schicken wir durch diese einen Strom, so wirkt sie wie ein Magnet und wird demgemäß

den Pol des Magnetstabes — je nach der Stromrichtung — anziehen oder abstoßen. Die auf das Pendel wirkende Kraft wird dadurch positiv oder negativ vermehrt und so ein schnelleres oder langsameres Schwingen des Pendels veranlaßt.

Beide Uhren — die unbeeinflußte und die beeinflußte — stehen nun miteinander in Verbindung und wirken auf eine Welle. Solange sie beide in gleichem Gange sind, wird die Welle von der einen Uhr um so viel in der einen Richtung gedreht, als sie von der anderen im entgegengesetzten Sinne bewegt wird: sie dreht sich demgemäß n i c h t.



Fig. 105.
Arons Wattstundenzähler.



Fig. 106.
Arons Ampèrestundenzähler.

Sobald aber ein Strom die Drahtspule durchfließt und dadurch eine Gangdifferenz beider Uhren eintritt, wird die Welle in Umdrehungen versetzt, welche sich auf ein Zählwerk übertragen. Da nun die Gangdifferenz der beiden Uhren von der Stärke des die Spule passierenden

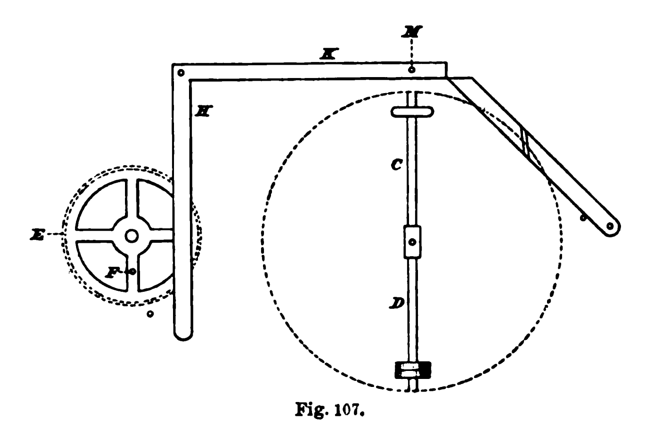


Fig. 107.

Stromes abhängt, so ergibt sich die Anwendung des Apparates als Strommesser. Die Konstruktion Fig. 105 dient als Wattstundenzähler, diejenige in Fig. 106 als Ampèrestundenzähler.

Um falsche Angaben durch Stehenbleiben des einen Werkes zu verhindern, hat Aron[1]) noch eine Vorrichtung geschaffen, durch welche in solchem Falle auch das zweite Werk angehalten wird. Dieselbe (Fig. 107) besteht aus einem Anschlagestift M, gegen welchen Vorsprünge C und D an der Differentialwelle stoßen, wenn er nicht rechtzeitig durch den Vorsprung F an einem, mit dem Kronrade in Eingriff stehenden Rade E durch Hebel H und K angehoben wird; die Zahl der Vorsprünge C D u. s. w. an der Differentialwelle, sowie die Uebersetzung zwischen dem Rade E und dem zugehörigen Kronrade ist dabei so zu wählen, daß die Vorrichtung erst bei einem Vielfachen der zulässigen höchsten Abweichung des Zählers das Planetenrad am Kreisen und dadurch das weiterlaufende Werk am Gange verhindert.



Fig. 108. Thomson-Zähler.

Noch sei der „Thomson-Zähler" erwähnt, bei welchem der Strom durch einen kleinen elektrischen Motor geleitet wird, auf dessen Achse eine Kupferscheibe befestigt ist, welche sich zwischen den Polen von 3 Stahlmagneten dreht. Dadurch werden in der Kupferscheibe Ströme erzeugt, welche sich sogleich in Wärme umsetzen. Die Anzahl der in einer Zeiteinheit bewirkten Umdrehungen ist der Stromstärke proportional. Fig. 108 veranschaulicht den Apparat[2]).

Registrierender Strommesser.

Die Ampèrestundenzähler geben die Strommenge an, welche in einer gewissen Zeit durch den Stromkreis geflossen ist; sie sagen aber nichts darüber aus, ob die Stromstärke während dieser Zeit konstant war, ob sie geschwankt hat oder ob geradezu Ruhepausen eintraten. In vielen Fällen aber ist es erwünscht, auch darüber Auskunft zu erhalten. Zu diesem Zweck dienen die **registrierenden Strommesser**.

Ganz besonders geeignet ist dafür das Kohlrauschsche Federgalvanometer (S. 145), weil die hierbei wirksamen, verhältnismäßig großen Kräfte eine Beeinträchtigung der genauen Einstellung des Zeigers durch die an der Schreibspitze auftretende Reibung nicht befürchten

[1]) D.R.P. Nr. 72938. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 155. Ueber Motorzähler für Gleichstrom der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert in Nürnberg und über Umschaltzähler für Gleichstrom und ein- und mehrphasigen Wechselstrom der Elektrizitätszählerfabrik H. Aron in Charlottenburg s. Zentralbl. f. d. Deutsche Reich 1903, p. 140; Elektrot. Zeitschr. 1903, Heft 20 u. 21.

[2]) Aus Wilke, Elektrizität, p. 232.

lassen; Fig. 109 läßt die Einrichtung eines solchen Instrumentes von Hartmann & Braun deutlich erkennen. Der Zeiger des Galvanometers ist mit einer Schreibfeder versehen, die durch eine Schraubenvorrichtung ganz zart gegen eine durch ein Uhrwerk getriebene Trommel

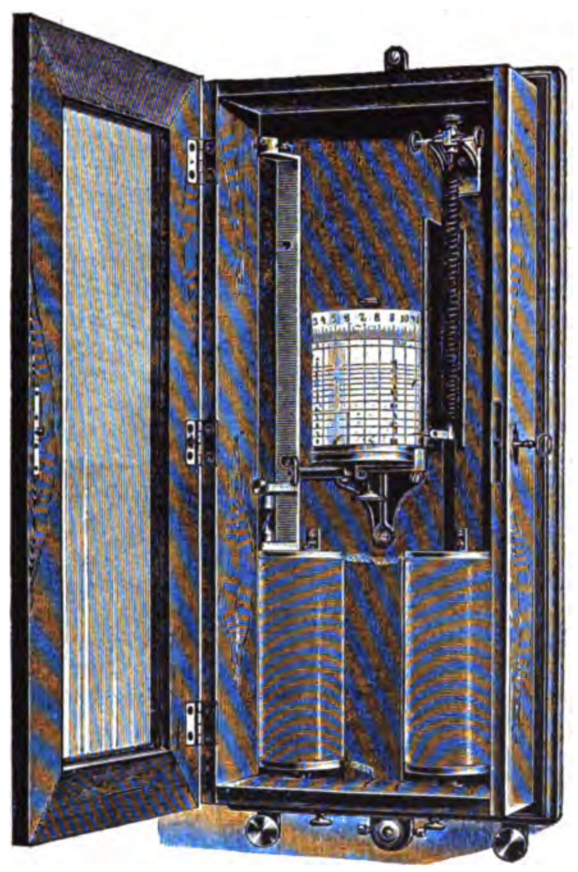


Fig. 109. Registrierender Strommesser von Hartmann & Braun.

geführt wird, deren Zylinderfläche mit einem Papierstreifen mit Zeiteinteilung überzogen ist. Die in der Registriertrommel verborgene Uhr ist in der Regel für eine 24stündige Betriebszeit eingerichtet, kann jedoch auch so eingerichtet werden, daß eine Umdrehung der Trommel irgend einer anderen Betriebszeit, z. B. 7 Tagen etc., entspricht.

Spannungsmesser, Voltmeter.

Die Konstruktion der Spannungsmesser oder Voltmeter schließt sich eng an die der Ampèremeter an; sie unterscheiden sich lediglich von diesen durch den notwendigen, hohen Widerstand W, der durch Anwendung sehr dünner Spuldrähte hervorgebracht wird. Die Skalenteilung ist auch hier empirisch und ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetze $E = J \cdot W$.

So sind alle Ampèremeter durch Vorschaltung geeigneter Widerstände als Voltmeter zu verwenden.

Beispielsweise besitzt (s. o.) das Torsionsgalvanometer von Siemens einen inneren Widerstand von 1 Ohm, und 1° Ablenkung repräsentiert eine Stromstärke von 0,001 A., also eine Spannung von [E = JW] 0,001 . 1 = 0,001 V. Schaltet man einen Widerstand von 9 Ohm ein, so ist

$$E = 0{,}001 \cdot (9 + 1) = 0{,}01 \text{ V}.$$

Bei Vorschaltung von 99 Ohm Widerstand wird

$$E = 0{,}001 \cdot (99 + 1) = 0{,}1 \text{ V}.$$

Schaltet man einen Widerstand von 999 Ohm ein, so repräsentiert 1° Nadelablenkung eine Spannung

$$E = 0{,}001 \cdot (999 + 1) = 1 \text{ V}.$$

Die drei Widerstände von 9, 99 und 999 Ω sind dem Torsionsgalvanometer beigegeben. Bei Gebrauch des Apparates empfiehlt es sich, bei Messungen unbekannter Spannungen zuerst stets den größten Widerstand einzuschalten und eventuell zurückzugehen.

Das Dosenampèremeter von Hummel wird zum Dosenvoltmeter, wenn die stromdurchflossene Spule aus dünnem Draht hergestellt und die Anzahl der Windungen erheblich vergrößert wird.

Dasselbe gilt von den Federgalvanometern nach Kohlrausch.

Widerstandsmessung und Widerstände.

Nach dem Ohmschen Gesetze ist die Stromstärke umgekehrt proportional dem Gesamtwiderstande des Stromkreises (s. S. 118). Da sich dieser aus dem Widerstande des Schließungsdrahtes und dem der Zellen zusammensetzt, so sind beide zu bestimmen. Die einfachste, aber nicht immer genaue Methode ist die der direkten Substitution. In den Schließungskreis eines konstanten Elementes schalten wir eine Tangentenbussole und einen 1 m langen Kupferdraht, dessen Enden durch Quecksilbernäpfe mit der übrigen Leitung verbunden sind. Wir beobachten den Nadelausschlag und vertauschen dann den Kupferdraht mit dem zu vergleichenden Draht aus anderem Materiale, dessen Länge wir so lange ändern, bis wir denselben Nadelausschlag erhalten wie vorher. Offenbar hat dann dieses Drahtstück denselben Widerstand wie der Kupferdraht.

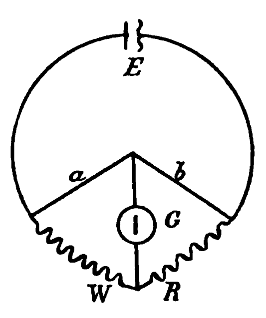


Fig. 110. Schema der Wheatstoneschen Brücke.

Ein sehr genaues Verfahren zur Widerstandsmessung rührt von Wheatstone[1]) her und gründet sich auf die Kirchhoffschen Sätze über Stromverzweigung (Fig. 110).

Vier Widerstände a, b, W, R werden in einer geschlossenen Reihe hintereinander verbunden; man kann diese Verbindung als ein Viereck ansehen, in dessen einer Diagonale

[1]) Phil. Trans. f. 1843. — Pogg. Ann. Phys. Chem. **62**, p. 536.

ein Galvanometer liegt. Bringt man in die beiden anderen Ecken die Pole einer Stromquelle E, so fließt durch das Galvanometer kein Strom, wenn sich verhält

$$a : b = W : R.$$

Kennt man einen dieser Widerstände und das Verhältnis von zwei anderen derselben, so kann man den vierten bestimmen.

Die ursprüngliche Form der Wheatstoneschen Brücke zeigt Fig. 111[1]). Die Stromstärke ist = 0, wenn sich die Widerstände verhalten wie

$$ab : bd = aefc : cghd.$$

Zwischen g und h wird der unbekannte zu messende Widerstand und darauf zwischen e und f so viel bekannter Widerstand eingeschaltet,

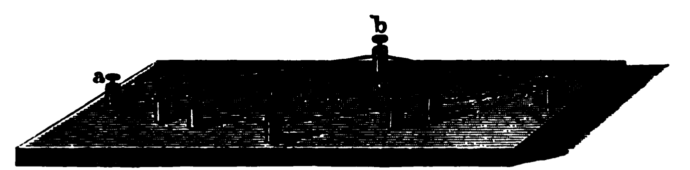


Fig. 111. Wheatstonesche Brücke.

daß die Gleichung erfüllt ist, d. h. daß die Galvanometernadel auf 0 steht.

Etwas abgeändert im Prinzip ist die Kirchhoffsche Brücke (Fig. 112)[1]) dadurch, daß bei derselben nicht auf die Herstellung gleicher oder im gegebenen Verhältnisse stehender Widerstände, sondern auf die Ausmittlung des beliebigen Verhältnisses des zu messenden Widerstandes zu einem gegebenen bekannter Größe ausgegangen wird. In dem folgenden Schema teilt sich der Strom der Batterie Q in die Zweige abd und acd. Die Brücke bc enthält das Galvanometer G. Zwischen a und b sind ein oder mehrere bekannte, zwischen b und d der unbekannte zu messende Widerstand R eingeschaltet. Der Brückendraht bc ist nur bei b befestigt, während das Ende c auf dem Leiter ad verschiebbar ist. Dieser Leiter besteht aus einem homogenen, zwischen a und d ausgespannten, mit einer Längenteilung versehenen Drahte. Die Teilung ist nach beiden Richtungen beziffert. Denken wir uns zwischen a und b den Widerstand 10 eingeschaltet, so verhält sich in dem gezeichneten Beispiele

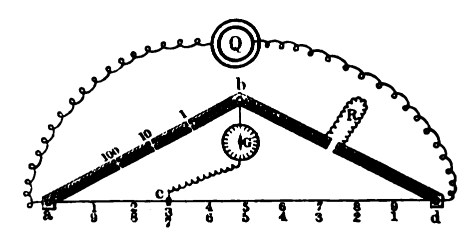


Fig. 112. Kirchhoffsche Brücke.

$$R : 10 = 7 : 3$$

$$R = \frac{70}{3} = 23,33 \text{ Ohm.}$$

Von den verschiedenen Formen, welche die Brücke erhalten hat, mag

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

die von Siemens mit der Abänderung von Kohlrausch[1]) beschrieben werden. Die letztere besteht darin, daß statt eines Galvanometers ein Telephon eingeschaltet wird, welches, solange die Brückengleichung nicht erfüllt wird, tönt, in dem Augenblicke aber, in dem die Widerstände gleich sind, schweigt bezw. ein Minimum der Tonintensität zeigt. Die Anwendung des Telephons setzt Wechselströme voraus, welche durch einen kleinen Induktionsapparat erzeugt werden.

Das Instrument besteht aus der eigentlichen Meßbrücke mit Dosentelephon und dem Batteriekasten mit zwei Trockenelementen (Fig. 113).

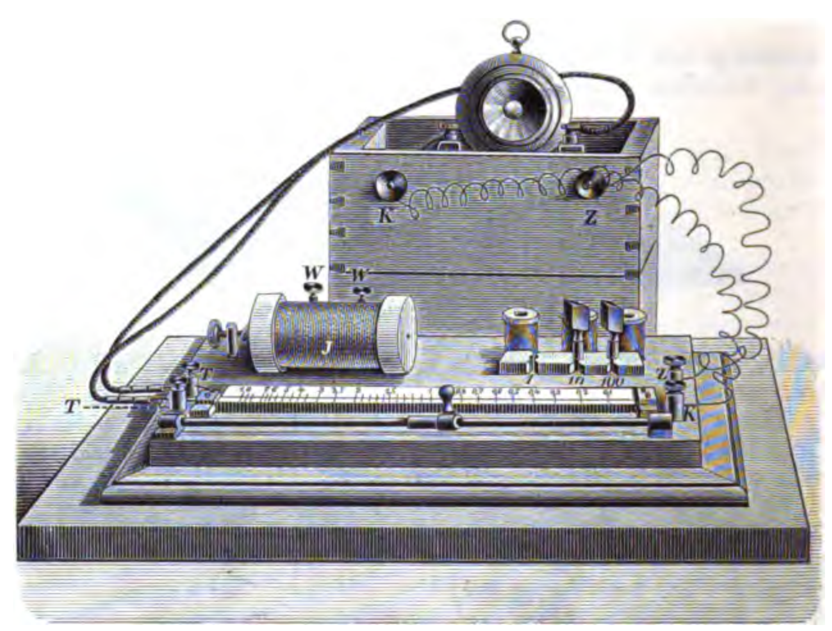


Fig. 113. Messbrücke nach Kohlrausch.

Die Meßbrücke ist mit folgenden Einrichtungen versehen: Auf einem Brette von 30 cm Länge und 15 cm Breite ist zwischen isolierten Klemmen ein Platindraht über einer Längsteilung ausgespannt. Parallel mit demselben befindet sich eine Metallstange, auf welcher ein Schlitten gleitend verschiebbar ist. Derselbe trägt einen auf- und niederkippbaren Fortsatz, welcher sich mit einer metallenen Schneide auf den Platindraht niedersenken läßt, so daß hierdurch eine leitende Verbindung zwischen der Metallstange und einem Punkte des Platindrahtes hergestellt wird. J ist ein kleines Induktorium. Die Widerstände von 1, 10 und 100 Ohm können durch Stöpselung beliebig ein- oder ausgeschaltet werden.

Auf der Meßbrücke befinden sich 6 Polklemmen, bezeichnet KZ. WW und TT. Die beiden Klemmen des Batteriekastens sind bezeichnet mit KZ. Soll nun gemessen werden, so verbindet man den zu messenden Widerstand mit den beiden Klemmen WW der Brücke.

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **142**, p. 418 u. Zeitschr. elektrot. Ver. zu Wien (1883) **1**, p. 376.

In die Klemmen T T werden die Enden der Leitungsschnur des Telephons festgeschraubt. Die beiden Klemmen des Batteriekastens werden mit den beiden gleich bezeichneten Klemmen der Brücke verbunden. Alsdann schiebt man den Kontakthebel ganz nach rechts und bringt die Schraube des Unterbrechers des Induktionsapparates so weit heran, daß der Anker desselben in Schwingungen gerät und ein leises Summen hören läßt. Loch 10 und 100 des Umschalters sind gestöpselt, Loch 1 bleibt frei. Das Telephon wird an das Ohr gehalten und der Kontakthebel, dessen Platinschneide nun auf dem Brückendrahte liegt, mit leisem Druck von rechts nach links geführt. Der Ton im Telephon, welcher anfangs sehr laut ist, wird immer schwächer, je weiter der Hebel nach links kommt, bis er bei einer bestimmten Stellung ganz aufhört. Führt man den Hebel über diese Stelle hinaus, so wird der Ton im Telephon wieder hörbar und schwillt mehr und mehr an.

Die Zahl der Skala, auf welcher beim Schweigen des Telephons der Hebel steht, gibt den Widerstand direkt in Ohm an.

Sollte der Hebel bis ganz nach links geschoben sein, ohne daß der Ton im Telephon aufhört oder wenigstens an einer Stelle ein Minimum erreicht, so stellt man den Kontakthebel wieder nach rechts, nimmt den Stöpsel aus 10 heraus und stöpselt 1. Die bei dieser Stöpselung gefundene Zahl auf der Skala wird dann mit 10 multipliziert, um den Widerstand zu erhalten.

Bei noch größerem Widerstande müssen 1 und 10 des Umschalters gestöpselt und 100 frei sein, wobei man dann den abgelesenen Skalenteilstrich mit 100 zu multiplizieren hat, um den gesuchten Widerstand in Ohm zu finden.

Es ist darauf zu achten, daß die Elemente nicht unnötig eingeschaltet sind; die Verbindung der Batterie mit der Brücke wird daher immer erst vorgenommen, nachdem alle anderen Verbindungen hergestellt sind. Nach der Messung wird der Batteriestrom sofort unterbrochen.

Beim Messen von Widerständen von festen Leitern, wie Drähten etc., mit dem Kohlrauschschen Instrumente hat man darauf zu achten, daß dieselben keine Wirkung auf das Telephon durch Selbstinduktion ausüben können. Man führt dieselben deshalb so, daß die eine Hälfte des Leiters die gleiche und entgegengesetzte Wirkung hat wie die andere. Gewöhnlich wird dies dadurch erzielt, daß man den Draht von der Mitte aus aufspannt oder aufwickelt, so daß beide Hälften des Drahtes genau nebeneinander liegen: bifilare Wicklung.

Die bifilaren Widerstände haben eine nicht immer unmerkliche Ladungsfähigkeit. Um Widerstände sowohl von Induktion wie von Ladungsfähigkeit möglichst frei zu machen, wickelt man sie abwechselnd unifilar, indem man den Draht in gleichen, nicht zu großen Abschnitten mit abwechselnder Richtung aufwickelt[1]).

Die Selbstinduktion der Drähte ganz zu unterdrücken ist wohl nicht möglich; es kommt daher das Telephon auch nicht ganz zum Schweigen; man stellt dann auf das Minimum der Tonintensität ein, was sich mit großer Schärfe ausführen läßt.

Nach dem Ohmschen Gesetze ist der Widerstand W eines Leiters

---

[1]) Chaperon, Compt. rend. 108, p. 799 (1889).

von der Länge 1 (Meter) und dem Querschnitt q (Quadratmillimeter) durch den Ausdruck

$$W = \rho \frac{l}{q}$$

gegeben, worin ρ eine unter dem Namen **„spezifischer Widerstand“** bekannte Konstante des Materials ist, aus welchem der Leiter hergestellt ist. Derselbe ist definiert durch den Widerstand eines in der Richtung der Achse durchflossenen geraden Prismas von 1 cm Länge und 1 qmm Basisfläche.

Der reziproke Wert von ρ, also $\varkappa = \frac{1}{\rho}$ heißt das **„spezifische Leitungsvermögen“**.

Der Widerstand eines metallischen Leiters nimmt mit steigender Temperatur zu, während der eines nicht metallischen Leiters und der Kohle, sowie einiger Metalllegierungen abnimmt. Bezeichnen wir mit ρ den spezifischen Widerstand des Materiales und mit $\Delta\rho$ die Aenderung von ρ für 1^0 in Teilen des Ganzen für Temperaturen zwischen 0^0 und 30^0, so ist für[1]):

Material	ρ	$\Delta\rho$
Aluminium	0,03–0,05	+ 0,0039
Aluminiumbronze	0,12	+ 0,001
Antimon	0,5	+ 0,0041
Blei	0,22	+ 0,0041
Cadmium	0,07	+ 0,0041
Eisen	0,10–0,12	+ 0,0045
Gold	0,02	+ 0,0038
Kupfer	0,018–0,019	+ 0,0037
Magnesium	0,04	+ 0,0039
Messing	0,07–0,08	+ 0,0015
Neusilber	0,15–0,36	+ 0,0002–0,0004
Nickel	0,15	+ 0,0037
Platin	0,12–0,16	+ 0,0024–0,0035
Quecksilber	0,95	+ 0,00091
Silber	0,016–0,018	+ 0,0034–0,0040
Stahl	0,1–0,25	+ 0,0052
Wismut	1,2	+ 0,0037
Zink	0,06	+ 0,0042
Zinn	0,1	+ 0,0042
Kohle	100–1000	– 0,0003 bis –0,0008
Patentnickel[2])	0,34	+ 0,00017
Konstantan[3])	0,50	– 0,00003
Nickelin[4])	0,41	+ 0,0002
Widerstandsdraht[4])	—	—
„ Extra, hart[5])	0,53	– 0,00003
„ „ weich[5])	0,50	+ 0,00006
„ Ia Ia, hart[5])	0,50	– 0,00001
„ „ weich[5])	0,47	+ 0,00001

[1]) Strecker, Hilfsbuch für die Elektrotechnik. IV. Auflage, p. 61.
[2]) Angefertigt von Basse & Selve, Altena. Zusammensetzung: 75 % Cu und 25 % Ni.
[3]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 58 % Cu, 41 % Ni, 1 % Mn.
[4]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 54 % Cu, 26 % Ni, 20 % Zn.
[5]) Aus der Fabrik von Fleitmann, Witte & Co. in Schwerte.

Material	ρ	Δρ
Nickelin Nr. I, hart[1]	0,44	+ 0,00008
" " weich[1]	0,41	+ 0,00008
" Nr. II, hart[1]	0,34	+ 0,00017
" " weich[1]	0,32	+ 0,00018
Neusilber IIa, hart[1]	0,39	+ 0,00019
" " weich[1]	0,39	+ 0,00020
Platiniridium, hart[2]	0,37	+ 0,0006
" weich[2]	0,35	+ 0,0007
Manganin[3]	0,42	+ 0,000017
Kruppin[4]	0,85	+ 0,0008
Rheotan[5]	0,47	+ 0,00023
Nickelin[5]	0,40	+ 0,00022
Extra Prima[5]	0,30	+ 0,00035
Neusilber[6]	0,34	+ 0,00037
Nickelin[7]	0,44	+ 0,00028
Konstantan[8]	0,50	+ 0,00003
Manganin[9]	0,43	+ 0,00002

Als spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten $\varkappa$ versteht man die Stromstärke, welche zu stande kommt, wenn man ihn zwischen 2 Elektroden von 1 cm² Oberfläche, 1 cm Entfernung und 1 Volt Spannungsdifferenz bringt. Dieselbe ist natürlich für ein und denselben Elektrolyten von der Konzentration abhängig, und zwar ist die Leitfähigkeit

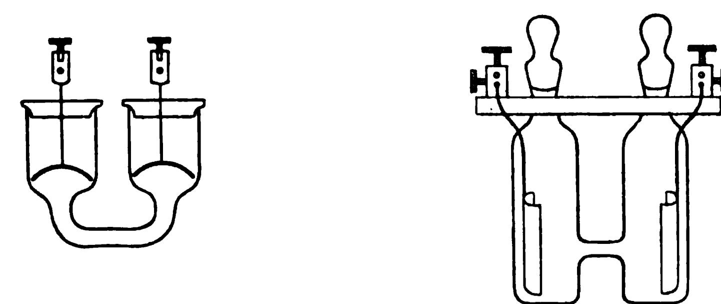


Fig. 114. Fig. 115.
Widerstandsgefässe für gutleitende Flüssigkeiten.

einer Lösung bei wechselnder Konzentration der Wurzel dieser Konzentration proportional. Reduziert man rechnerisch die spezifische Leitfähigkeit auf ein und dieselbe Konzentration, z. B. auf 1 Aequivalent im

[1]) Aus der Fabrik von Fleitmann, Witte & Co. in Schwerte.
[2]) Platinschmelze von W. C. Heräus. Zusammensetzung: 70 bis 80 % Pt und 30 bis 40 % Ir.
[3]) Gefertigt in der Isabellenhütte bei Dillenburg.
[4]) Gefertigt auf den Werken von Fr. Krupp in Essen (Ruhr).
[5]) Aus Dr. Geitners Argentanfabrik, F. A. Lange. Auerhammer in Sachsen.
[6]) Von J. Obermaier in Nürnberg. Zusammensetzung: 60 % Cu, 21 % Ni, 19 % Zn.
[7]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 56 % Cu, 24 % Ni, 20 % Zn.
[8]) Aus derselben Fabrik.
[9]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 84 % Cu, 4 % Ni, 12 % Mn.

Kubikzentimeter, so erhält man die **Aequivalentleitfähigkeit.** Bezeichnet man letztere mit Λ, und die Konzentration an Aequivalenten pro 1 cm³ mit η[1]), so ist $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$.

Um den Leitungswiderstand von flüssigen zersetzbaren Leitern zu bestimmen, kann man die Substitutionsmethode nicht ohne weiteres verwenden, da durch die Polarisation eine elektromotorische Gegenkraft entsteht, welche die Stromintensität herabsetzt, den Widerstand demnach scheinbar erhöht. Die Fehlerquelle umgeht man in folgender Weise: Man schaltet zunächst zwischen die Elektroden nur ein kurzes Stück des zersetzbaren Leiters ein und beobachtet den Ausschlag des Galvanometers. Darauf vergrößert man den Abstand der Elektroden und schaltet so viel Rheostatenwiderstand aus, daß der Ausschlag ebenso groß wird wie vorher. Der ausgeschaltete Rheostatenwiderstand ist dann gleich der Vermehrung des Widerstandes des Elektrolyten, welche durch die Verschiebung der Elektroden erzielt wurde.

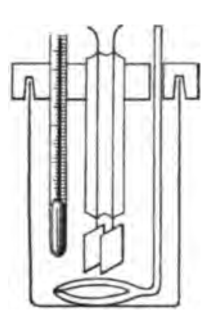


Fig. 116. Widerstandsgefäss für schlechtleitende Flüssigkeiten.

Mit der Kohlrauschschen Meßbrücke läßt sich der Widerstand von zersetzbaren Leitern in der oben erörterten Weise bestimmen, da durch die Anwendung des Wechselstromes infolge des fortwährenden Polwechsels jede Polarisation durch die darauf folgende entgegengesetzte aufgehoben wird. Das für solche Zwecke zu verwendende Widerstandsgefäß besteht gewöhnlich aus Glas und ist mit platinierten Platinelektroden versehen. Gestalt und Größe des Gefäßes und der Elektroden richten sich wesentlich nach dem zu messenden Widerstande. Die gewöhnliche Form für gutleitende Flüssigkeiten ist die des U-Rohres (Fig. 114 u. 115)[2]); eine Form für schlechtleitende Flüssigkeit zeigt Fig. 116[2]). Um mit einem und demselben Gefäß sehr verschiedene Flüssigkeiten messen zu können, bedient man sich nach Kohlrausch der Form Fig. 117 mit verschiebbaren Elektroden.

Für verdünnte Lösungen von großem Widerstande verwendet Ostwald eine nach Arrhenius modifizierte Form (Fig. 118)[2]). Zwei kreisförmige Elektroden von etwa 2 cm Durchmesser werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöten mit Gold verbunden; an die Ansätze werden Glasröhren derart mit Schmelzglas befestigt, daß der größte Teil der Ansätze sich im Innern der Röhren befindet. Die obere Elektrode ist an passender Stelle mit einem Loch versehen, durch welches die eine Glasröhre geführt wird. Beide Elektroden werden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glaszylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von

[1]) Die Konzentrationszählung nach Normalitäten c = Aequivalent/Liter steht zu dieser im Verhältnis $\frac{c}{\eta} = 1000$.

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen p. 399 ff.

den Elektroden so weit ausgefüllt ist, als ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodenteils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden wird durch starke amalgamierte Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist.

Um die Platinelektroden zu platinieren, reinigt man sie mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure, wäscht mit destilliertem Wasser und bringt sie in die aus 3 g Platinchloridchlorwasserstoffsäure und 0,02 bis 0,03 g Bleiacetat in 100 g Wasser zusammengesetzte Badflüssigkeit. Man elektrolysiert mit 4 Volt und

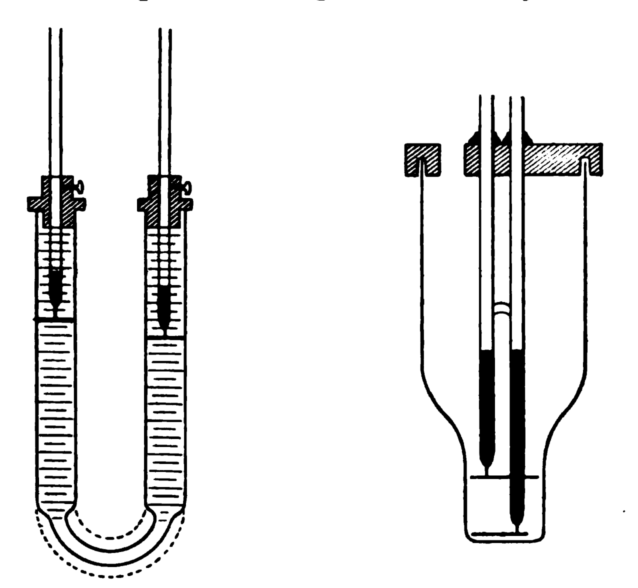


Fig. 117. Widerstandsgefäss für Flüssigkeiten aller Art.

Fig. 118. Widerstandsgefäss für verdünnte Lösungen.

einer Stromstärke, die mäßige Gasentwicklung erzeugt. Der Strom wird von Zeit zu Zeit kommutiert, so daß jede Elektrode abwechselnd als Anode und Kathode dient. Das erste Platinieren dauert 10 bis 15 Minuten, für späteres Nachplatinieren genügen 1 bis 2 Minuten. Damit die Gase entweichen können, bringt man die Elektroden in schräge Lage. Zur Entfernung von Platinierungsflüssigkeit bringt man die formierten Elektroden beide als Kathode mit einer dritten Anoden-Platinplatte in verdünnte Schwefelsäure und elektrolysiert; alsdann wäscht man sie mit lauwarmem, öfter erneuertem Wasser aus. Schließlich wäscht man im Widerstandsmeßgefäß mit dem für dasselbe zu benutzenden Wasser so lange, bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb 5 Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinanderfolgende Mengen Wasser die gleiche Leitfähigkeit zeigen (Ostwald-Luther, l. c.).

Will oder kann man das Gefäß, in welchem die Bestimmung vorgenommen werden soll, nicht geometrisch ausmessen, so bestimmt man in demselben Gefäß den Widerstand eines Leiters von bekanntem spezifischem Widerstand und vergleicht den der zu untersuchenden Flüssigkeit damit[1]).

---

[1]) Strecker, Hilfsbuch der Elektrotechnik p. 151.

Als Vergleichsflüssigkeiten benutzt man (nach F. Kohlrausch):

Vergleichsflüssigkeit	Widerstandskoeffizient bezogen auf Ohm: $r = \rho \cdot \frac{l}{q}$ l in cm, q in cm²
Wässerige Schwefelsäure. 30,4 % reine Säure enthaltend, spez. Gew. = 1,224.	$\rho = 1,36\ [1 - 0,016\,(t^* - 18)]$
Gesättigte Kochsalzlösung. 26,4 % NaCl enthaltend, spez. Gew. = 1,201.	$\rho = 4,68\ [1 - 0,022\,(t - 18)]$
Magnesiumsulfatlösung. 17,3 % $MgSO^4$ enthaltend, spez. Gew. = 1,187.	$\rho = 20,5\ [1 - 0,026\,(t - 18)]$
Essigsäurelösung. 16,6 % $C^2H^4O^2$ enthaltend, spez. Gew. = 1,022.	$\rho = 62,1\ [1 - 0,018\,(t - 18)]$

* t bedeutet die Temperatur der Flüssigkeit.

Hat man in demselben Gefäße einmal den Widerstand R einer der Vergleichsflüssigkeiten, und dann den Widerstand r der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmt, so ist der gesuchte spezifische Widerstand der letzteren $= \rho \frac{R}{r}$; der reziproke Wert desselben gibt das spezifische Leitungsvermögen der gelösten Substanz.

Aequivalent-Leitvermögen $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ unorganischer Körper bei 18° [1]) nach Kohlrausch [2]).

1000 η (c)	KCl	NaCl	LiCl	NH_4Cl	KJ	KNO_3	$NaNO_3$	$AgNO_3$
0,0001	129,5	109,7	100,7	129,2	130,3	124,7	103,7	115,5
0,0002	129,1	109,2	100,2	128,8	130,0	124,3	103,3	115,2
0,0005	128,3	108,5	99,3	128,1	129,4	123,6	102,5	114,5
0,001	127,6	107,8	98,5	127,3	128,8	122,9	101,8	114,0
0,002	126,6	106,7	97,4	126,2	128,0	122,0	100,7	113,0
0,005	124,6	104,8	95,5	124,2	126,2	120,1	98,9	111,0
0,01	122,5	102,8	93,6	122,1	124,0	118,1	97,1	108,7
0,02	120,0	100,2	91,1	119,6	121,6	115,2	95,0	105,6
0,03	118,3	98,3	89,2	117,8	120,0	113,0	93,8	103,3
0,05	115,9	95,9	86,7	115,2	117,9	110,0	91,4	100,1
0,1	111,9	92,5	82,9	110,7	114,1	104,4	87,4	94,7
0,2	107,7	88,2	78,2	106,5	110,7	98,6	82,3	88,1
0,3	105,3	85,2	75,2	104,2	108,8	94,9	79,1	83,8
0,5	102,3	80,9	70,7	101,4	106,2	89,7	74,2	77,8
1	98,2	74,4	63,2	97,0	103,4	80,4	66,0	67,8
2	92,6	64,8	53,1	92,1	99,9	69,4	54,5	55,8
3	88,3	56,5	45,3	88,2	95,6	61,3	46,0	48,1
4	—	49,2	39,0	85,0	89,6	—	39,1	42,3
5	—	42,7	33,3	80,7	82,0	—	—	37,8
7	—	—	22,9	—	—	—	—	30,2
10	—	—	11,3	—	—	—	—	—

[1]) Die Tabellen sind entnommen aus Kohlrausch u. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen. Leipzig. Teubner 1898.
[2]) Wied. Ann. Phys. 26, p. 161 ff.

1000 η (c)	$KClO_3$	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$	1/2 K_2SO_4	1/2 Na_2SO_4	1/2 Li_2SO_4	1/2 K_2CO_3	1/2 Na_2CO_3
0,0001	120,2	100,0	76,8	133,5	110,5	100,9	—	—
0,0002	119,6	99,6	76,4	132,7	109,6	100,1	—	—
0,0005	118,7	98,9	75,8	130,8	108,3	98,6	—	—
0,001	117,8	98,3	75,2	129,0	106,7	96,9	133,0	112,0
0,002	116,7	97,5	74,3	126,3	104,8	94,7	128,3	108,5
0,005	114,7	95,7	72,4	121,9	100,8	91,1	121,6	102,5
0,01	112,6	94,0	70,2	117,4	96,8	87,4	115,5	96,2
0,02	109,9	91,5	67,9	111,8	91,9	82,7	109,2	89,5
0,03	107,5	89,9	66,3	107,8	88,5	79,3	105,7	85,4
0,05	104,3	87,7	64,2	102,5	83,9	74,9	100,7	80,3
0,1	99,1	83,8	61,1	95,9	78,4	68,1	94,1	72,9
0,2	93,4	79,2	57,1	88,9	71,4	60,9	87,4	65,6
0,3	90,1	76,2	54,0	84,4	66,6	56,4	83,2	60,8
0,5	85,4	71,6	49,4	78,7	59,7	50,7	77,8	54,5
1	—	63,4	41,2	71,8	50,8	41,4	70,7	45,5
2	—	51,4	30,0	—	40,0	30,7	62,3	34,5
3	—	40,9	21,8	—	—	—	55,6	27,1
4	—	32,0	15,4	—	—	—	49,2	—
5	—	29,6	10,5	—	—	—	42,9	—
7	—	13,5	—	—	—	—	32,0	—
10	—	3,0	—	—	—	—	18,1	—

1000 η (c)	1/2 $BaCl_2$	1/2 $ZnCl_2$	1/2 $MgCl_2$	1/2 BaN_2O_6	1/2 $MgSO_4$	1/2 $ZnSO_4$	1/2 $CuSO_4$	1/2 Na_2SiO_3
0,0001	120,5	110	—	117,2	110,4	109,3	113,3	—
0,0002	119,8	109	—	116,2	108,7	107,2	111,1	—
0,0005	118,3	108	—	114,6	104,8	103,1	106,8	—
0,001	116,9	107	—	112,8	100,2	98,4	101,6	144
0,002	115,0	105	—	110,5	94,4	92,2	93,4	142
0,005	111,3	101	—	106,3	84,7	82,0	81,5	139
0,01	107,7	98	102	101,8	76,6	73,4	72,2	136
0,02	103,3	94	97	96,7	68,1	64,8	63,0	132
0,03	100,5	91	94	93,3	62,9	59,5	57,4	129
0,05	96,8	87	90	88,6	57,0	53,5	51,4	124
0,1	92,2	82	85	80,8	50,1	46,2	45,0	116
0,2	86,7	76	80	71,2	44,0	40,1	39,2	105
0,3	83,0	71	76	65,0	40,4	36,8	35,5	98
0,5	77,6	65	71	56,7	35,4	32,3	30,8	88
1	70,3	55	63	44,7	28,9	26,6	25,8	72
2	60,3	40	—	—	21,4	20,1	20,1	51
3	52,3	30	—	—	16,1	15,6	16,0	38
4	—	23	—	—	12,0	11,9	—	27
5	—	19	—	—	8,8	9,0	—	19
7	—	12,5	—	—	—	—	—	9
10	—	7,3	—	—	—	—	—	—

1000 η (c)	KOH	NaOH	HCl	HNO_3	$^1/_2\, H_2SO_4$	$^1/_3\, H_3PO_4$	$C_2H_4O_2$	NH_3
0,0001	—	—	—	—	—	—	107	66
0,0002	—	—	—	—	—	—	80	53
0,0005	—	—	—	—	368	—	57	38,0
0,001	234	208	377	375	361	106	41	28,0
0,002	233	206	376	374	351	102	30,2	20,6
0,005	230	203	373	371	330	93	20,0	13,2
0,01	228	200	370	368	308	85	14,3	9,6
0,02	225	197	367	364	286	74	10,4	7.1
0,03	222	194	364	361	272	67	8,35	5,8
0,05	219	190	360	357	253	—	6,48	4,6
0,1	213	183	351	350	225	—	4,60	3,3
0,2	206	178	342	340	214	—	3,24	2,30
0,3	203	176	336	334	210	—	2,65	1,83
0,5	197	172	327	324	205	—	2,01	1,35
1	184	160	301	310	198	22	1,32	0,89
2	160,8	131,4	254	258	183,0	19	0,80	0,532
3	140,6	108,0	215,0	220	166,8	17,7	0,54	0,364
4	122,2	86,8	181,5	186	151,4	17,4	0,390	0,269
5	105,8	69,0	152,2	156,0	135,0	17,1	0,285	0,202
7	77,2	43,6	106,2	109,0	105,5	16,5	0,154	0,116
10	44,8	20,2	64,4	65,4	70,0	15,5	0,049	0,054

1000 η (c)	$^1/_2\, K_2C_2O_4$	$^1/_2\, SrCl_2$	$^1/_2\, CaCl_2$	$^1/_2\, Sr(NO_3)_2$	$^1/_2\, Ca(NO_3)_2$	$^1/_2\, Ba(C_2H_3O_2)_2$	$^1/_2\, Sr(C_2H_3O_2)_2$	$^1/_2\, Ca(C_2H_3O_2)_2$	$^1/_2\, CaSO_4$
0,0001	125,0	118,7	115,2	112	112	88	82,5	82,3	114.9
0,0002	124,3	117,6	114,4	111	110,9	87,1	82,1	81,7	113,8
0,0005	122,9	116,0	112,9	109,1	109,4	86,1	81,1	80,7	109,3
0,001	121,5	114,5	111,5	107,5	108,0	85,0	80,1	79,6	104,3
0,002	119,7	112,5	109,6	105,4	106,2	83,3	78,5	78,2	97,0
0,005	116,3	108,9	106,4	101,8	102,6	80,4	75,8	75,0	85,9
0,01	112,8	105,4	103,2	98,3	99,2	77,1	62,8	71,9	77,0
0,02	108,3	101,0	99,1	98,9	94,7	72,6	69,1	67,9	—
0,03	105,0	98,0	96,3	90,5	91,8	69,5	66,5	64,8	—
0,05	100,4	94,4	92,8	86,2	87,9	65,7	62,3	60,3	—
0,1	94,5	90,2	87,9	80,2	82,1	60,2	56,7	54,0	—
0,2	88,7	85,1	82,6	73,3	75,6	53,9	50,0	46,9	—
0,3	85,1	81,1	79,3	68,6	71,2	49,5	46,0	42,4	—
0,5	80,4	75,7	74,7	62,2	65,5	43,8	40,2	36,3	—
1	73,6	68,5	67,8	51,7	56,2	34,3	30,9	26,3	—
2	—	58,2	58,0	38,4	45,3	—	—	—	—
3	—	49,7	49,7	28,9	35,8	—	—	—	—
4	—	42,2	42,4	21.1	27,7	—	—	—	—
5	—	—	40,8	16,4	21,5	—	—	—	—
7	—	—	23,5	—	—	—	—	—	—
10	—	—	11	—	—	—	—	—	—

1000 η (c)	$^1/_2 CdCl_2$ [1])	$^1/_2 CdBr_2$	$^1/_2 CdJ_2$	$^1/_2 Cd(NO_3)_2$	$^1/_2 CdSO_4$	$^1/_2 K_2CdJ_4$
0,001	—	—	—	—	—	215
0,002	—	99	92	—	92	204
0,005	91	86,5	76,7	100	80,5	186
0,01	83	76,3	65,6	96	71,8	169
0,02	73	65,5	53,9	92,5	61,8	152
0,05	59	53,2	40,1	86,4	49,6	128
0,1	50,0	44,6	31,0	80,8	42,4	113
0,2	41,2	36,2	24,2	74,2	36,2	101
0,5	30,8	25,3	18,3	63,9	29,1	89
1	22,4	18,3	15,4	54,3	23,8	82
2	14,4	13,3	12,1	41,2	17,9	73
3	9,9	9,1	9,9	31,5	14,2	—
4	7,2	7,0	7,9	23,8	11,0	—
5	5,3	5,3	—	17,9	8,5	—
7	3,0	—	—	10,0	—	—
9	1,4	—	—	—	—	—

	1000 η = c	Λ		1000 η = c	Λ
$^1/_2 Li_2CO_3$	0,0040	83	$^1/_6 Al_2Cl_6$	0,0037	86
	0,0030	84		0,0020	86
	0,00175	89		0,00157	89
$^1/_2 Ag_2SO_4$	0,00344	104	$^1/_2 FeCl_2$	0,0038	73
	0,00169	108		0,0025	75
	0,00080	112		0,00101	76
	0,00046	117			
$^1/_2 CuCl_2$	0,0132	80	$^1/_2 FeSO_4$	0,00318	72
	0,0059	92		0,00157	78
	0.0030	93		0,00128	81
	0,0016	96		0,00086	83
	0,00094	100			

H. Erdmann [2]) gründet eine quantitative analytische Methode auf die Differenz des elektrischen Leitvermögens von Salzen verschiedenen Molekulargewichts in wässeriger Lösung. Vergleicht man solche Lösungen von gleichem Prozentgehalt, so zeigen sich bei ähnlichen Salzen um so größere Differenzen in der Leitfähigkeit, je größer die Unterschiede in den Molekulargewichten sind; es werden die Widerstände dann annähernd proportional den Molekulargewichten. Die Ausführung der Methode geschieht mit Hilfe des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 118). Die Drähte d d führen den induzierten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmäßig im Nebenraum aufgestellten Induktionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstoneschen Brücke. Der Induktionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraum aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element von 0,6 bis 0,7 Ohm Widerstand gespeist. Der Meßdraht m ist 1 m lang und genau kalibriert. Die Drähte D D führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrheniusschen Widerstandsgefäße W und W[1], zylindrische Glasgefäße von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in ca. 2 cm Abstand als Elektroden dienen. Zwischen

[1]) Nach Grotrian, Wied. Ann. Phys. **18**, p. 177.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, p. 1175 (1897).

W und W[1] zweigt der Brückendraht b ab, welcher den Meßdraht m mittels des verschiebbaren Kontaktes c berührt. In den Brückendraht b ist das Bellsche Telephon T eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch b fließt. Das Beobachtungszimmer muß möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Teile des Apparates, die beiden Widerstandsgefäße W und W[1] werden dadurch auf ganz gleichmäßiger Temperatur erhalten, daß man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäß G einsenkt, welches mit einem Rührer R und mit einem Pappdeckel versehen ist.

Zur Analyse verwendet man 1 %ige Lösungen der Salze oder Salzgemische. Diese Lösungen werden am besten in Meßkolben von Jenaer Geräteglas hergestellt und in Gefäßen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefäße müssen vor dem Gebrauch mit destilliertem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas verwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser

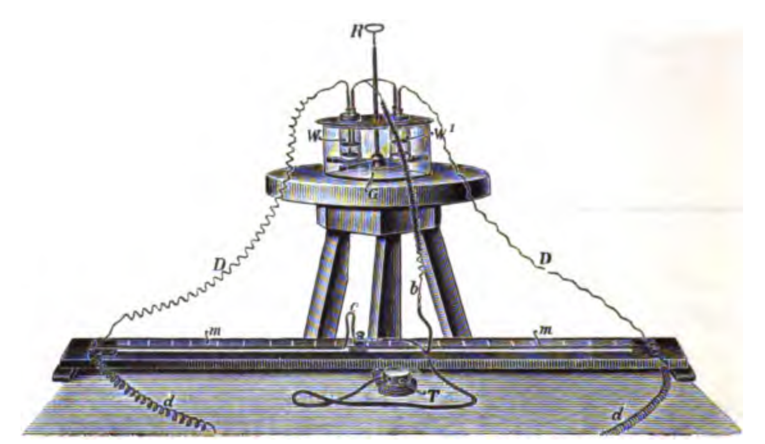


Fig. 119. Apparat zur Analyse nach H. Erdmann durch Leitfähigkeitsbestimmung.

muß immer aus derselben, schon längere Zeit in Gebrauch befindlichen Vorratsflasche entnommen werden, weil alsdann der durch die Leitfähigkeit eines solchen Wassers verursachte Fehler eine konstante Größe darstellt, die bei den Differenzbestimmungen ohne Einfluß ist.

Als Beispiel für die Ausführung des Verfahrens sei die Bestimmung von Chlorkalium neben Bromkalium angeführt. 10,00 g chemisch reines Chlorkalium werden in reinem destilliertem Wasser von Zimmertemperatur zum Liter gelöst. Mit dieser 1%igen Lösung spült man die Gefäße W und W[1] sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in W und W[1] je 50 ccm der Lösung ein, schließt den Stromkreis und stellt den Kontakt c auf Tonminimum ein. Wenn man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefäße mit den Händen zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten konstant und wiederholte Ablesungen differieren bei einiger Uebung nicht mehr als höchstens um 0,2 mm. Man nimmt das Mittel aus 2 bis 3 Ablesungen.

Indem man nun das mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäß W ganz unverändert läßt, entleert man das Gefäß W[1] und beschickt es mit 50 ccm einer 1%igen Bromkaliumlösung, nachdem mit derselben Lösung Elektroden und Gefäß ausgespült sind. Nachdem auch der dieser Lösung entsprechende Punkt am Meßdrahte bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Chlorkalium und Bromkalium folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalte braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau 1%ige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäß W[1] zu füllen und auf Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Bromkalium ergibt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

A sei die auf der links nach rechts kalibrierten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern, w und w[1] seien die Widerstände in den Ge-

fäßen W und W^1. Dann ergibt sich das Verhältnis v dieser Widerstände aus der Gleichung

$$v = \frac{w}{w^1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Bromkaliumgehalte des Gemisches nimmt v ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Prozentgehalte.

Die Kohlrauschsche Brücke läßt auch zu, den inneren Widerstand von Elementen und Batterien zu bestimmen.

Dabei ist indessen zu beachten, daß der innere Widerstand eines Elementes nicht nur von den Abmessungen, der Beschaffenheit der Elektroden, der benutzten Füllung, der Temperatur und den chemischen Vorgängen im Elemente abhängt, sondern sich auch mit der Stromstärke ändert. Man [1]) erhält bei allen Methoden, die zur Messung zwei verschiedene Ströme (den Strom 0 mitgerechnet) benutzen, einen Widerstand, der sich vom wahren Widerstand unterscheidet. Die Größe des Unterschiedes hängt davon ab, wie sich elektromotorische Kraft

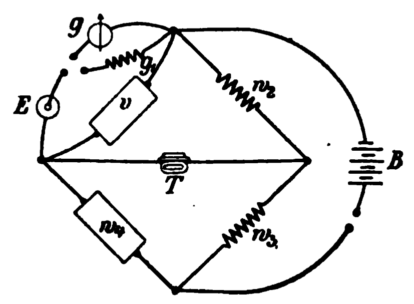


Fig. 120. Schema zur Widerstandsbestimmung von Elementen nach Fröhlich.

und Widerstand des Elementes mit der Stromstärke ändern. Man erhält daher durch die Messung nur mehr oder weniger angenäherte Werte. Um genaue Werte zu erhalten, hat Fröhlich [2]) die Methode von Kohlrausch modifiziert (Fig. 120).

E ist das zu untersuchende Element, w_2 ein fester Widerstand, der dem Widerstande des Elementes ungefähr gleich ist; v ist ein veränderlicher Widerstand, w_3 und w_4 sind so zu wählen, daß wenn v sehr groß oder der v enthaltende Zweig geöffnet ist, die Stromstärke des Elementes gering bleibt, w_3 ist ein fester, w_4 ein veränderlicher Widerstand, der zur Herstellung des Gleichgewichtes dient; der Widerstand g_1 ist dem des Torsionsgalvanometers g gleich zu machen. Bei der Messung wird g_1 eingeschaltet, nach dieser statt g_1 das Torsionsgalvanometer g und bei arbeitender Batterie B der Strom im Torsionsgalvanometer abgelesen. Die Widerstandsmessung ergibt den „gemessenen" Widerstand des Brückenzweiges; hieraus folgt durch Rechnung der Widerstand des Teilzweiges, in dem das Element sich befindet, und der Widerstand des Elementes selbst. Durch Aenderung von v erhält man verschiedene Stromstärken, aus diesen als Abszissen und den Widerständen ergibt sich die Kurve des gemessenen Widerstandes, und ein Urteil über die Abhängigkeit des Widerstandes von der Strom-

[1]) Fröhlich, Elektrotechn. Zeitschr. 1888, p. 148; 1891, p. 370.
[2]) Fröhlich, Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 370.

stärke. Für jeden Punkt der Kurve läßt sich der entsprechende wahre Widerstand berechnen.

Da die Stromstärke von dem Widerstande abhängig ist, kann man dieselbe dadurch regulieren, daß man den Widerstand des Stromkreises vermehrt oder verkleinert. Man bedient sich zu diesem Zwecke der verschiedensten Leiter, deren Widerstand bekannt ist, und von denen man nach Belieben bestimmte Widerstände ein- bezw. ausschalten kann. Solche Regulierwiderstände heißen

Rheostaten.

Die beiden Fig. 121 und 122 [1]) stellen einen Rheostaten von Wheatstone dar [2]). Auf eine Walze von Serpentin oder Marmor

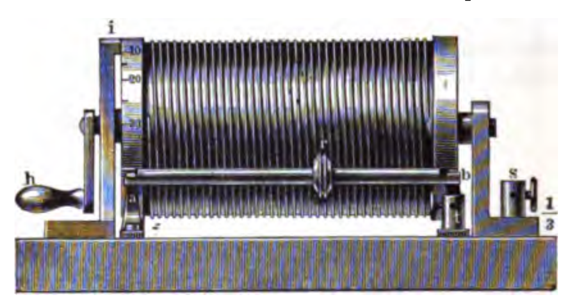


Fig. 121. Rheostat von Wheatstone.

ist eine Schraubenlinie ganz flach eingeschnitten und auf diese ein Metalldraht von bekanntem Widerstande aufgewickelt, dessen Ende, auf der rechten Seite in die Masse des Zylinders eintretend, bis zur metallenen Achse desselben fortgeführt und hier aufgelötet ist. Gegen diesen Schraubendraht wird ein kupfernes Röllchen r angedrückt, welches mit einer der Dicke des Drahtes entsprechenden Rinne versehen ist. Es ist auf einem Metallstabe ab verschiebbar, welcher an seinen beiden Enden auf starke Federn aufgeschraubt ist, die ihn gegen den Serpentinzylinder hin drücken. Durch Drehung der Kurbel h wird die Rolle r, den Schraubenwindungen des Drahtes folgend, auf dem Stäbchen ab nach der einen oder anderen Seite hin fortgeschoben.

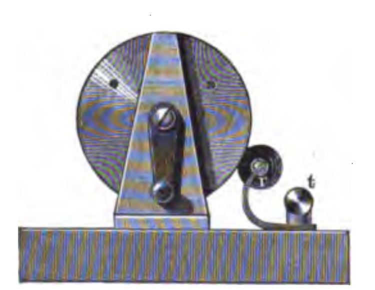


Fig. 122. Rheostat von Wheatstone.

Wenn nun dieses Instrument in der Weise in den Schließungsbogen eines galvanischen Rheomotors eingeschaltet wird, daß der eine Zuleitungsdraht in das Messingsäulchen bei s, der andere in das Messingsäulchen bei t eingeschraubt wird, so gelangt der bei s eintretende Strom durch den Messingträger zur Metallachse des Steinzylinders — die aber nicht durchgeht — und von dieser auf den Draht, dessen

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.
[2]) Phil. Trans. f. 1843; Pogg. Ann. Phys. Chem. 62, p. 509.

Windungen er bis zur Rolle r durchläuft, von welcher er dann über b zum Messingsäulchen t gelangt. Je nachdem man also durch Drehen mittels der Kurbel h das Röllchen an eine andere Stelle des Drahtes bringt, kann man den Strom beliebig durch eine größere oder geringere Anzahl von Windungen schicken.

Der Stab a b trägt eine Teilung, so daß jeder Teilstrich einer Windung des Drahtes entspricht und das Röllchen auf dem Nullpunkte der Teilung steht, wenn seine Rinne gerade an dem Anfangspunkte der Windungen auf der rechten Seite des Zylinders aufsitzt. Um noch Teile der Windungen ablesen zu können, ist die Messingfassung des Steinzylinders in 100 gleiche Teile geteilt und diese Teilung wird an einem Index bei i abgelesen.

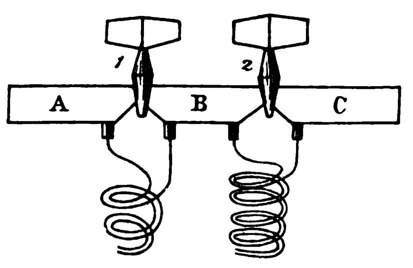


Fig. 123. Stöpselrheostat.

Sehr ausgedehnte Verwendung findet der Stöpselrheostat von Siemens & Halske (Fig. 123 und 124)[1]). Er ist aus isolierten Metalldrähten hergestellt, und die längeren Drähte sind auf Holzrollen aufgewickelt, wobei die Rollen bifilar gewickelt sind. Die beiden Enden

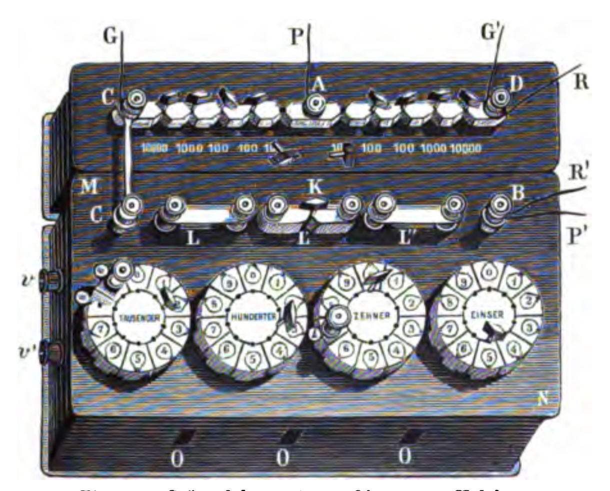


Fig. 124. Stöpselrheostat von Siemens & Halske.

einer Rolle endigen in die beiden Messingmassen A und B, welche voneinander durch ein Loch getrennt sind, das gestöpselt werden kann. Durch Entfernen des Stöpsels kann die Rolle in den Stromkreis geschaltet werden, während der Strom bei eingestecktem Stöpsel durch diesen und nicht durch die Rolle geht. Man kann die einzelnen Spulen wie Gewichtssätze kombinieren, wenn man den Widerständen derselben die Werte 1, 1, 2, 2, 5; 10, 10, 20, 50; 100, 100, 200, 500; 1000,

[1]) Aus Wallentin, Mod. Elektr. Stuttgart, Ferd. Enke.

1000, 2000, 5000 erteilt. Man hat auf diese Weise 10000 Einheiten und kann Widerstände nach Belieben kombinieren.

Nach der Größe des Widerstandes hat man eine verschiedene Zahl von Stöpseln einzusetzen oder herauszuziehen.

Da die Stöpsel, insbesondere wegen der nicht immer vollkommenen metallischen Berührung, nicht widerstandslos sind, so führt man bei jeder Kombination eine variable Zahl von Konstanten ein, deren Effekt nicht immer vernachlässigt werden kann. Man hat deshalb kreisförmige Widerstandskästen eingerichtet, von denen jeder 9 ganz gleiche Spulen enthält, die untereinander durch 10 Kupferplatten verbunden sind, die von 0 bis 9 numeriert werden. Zwischen 9 und 0 ist keine Verbindung. Im Mittelpunkte befindet sich eine Kupferscheibe, welche mit der Platte 0 des kreisförmigen Rahmens durch die Kupferstreifen L, L′, L″ verbunden ist. Die Stöpsel schaltet man zwischen Kupferscheibe und Randplatten ein. Für jeden derartigen Rahmen ist nur eine bestimmte Anzahl von Stöpseln angebracht, und diese sind immer in Funktion, so daß man den durch dieselben in den Stromkreis eingeführten Widerstand als konstant betrachten kann.

Gewöhnlich sind in diesen Widerstandskästen 4 Rahmen angebracht, welche den Einheiten, Zehnern, Hundertern und Tausendern der Widerstände entsprechen. Solche Widerstände heißen Dekadenwiderstände.

Beim Gebrauche dieser Stöpselrheostaten ist darauf zu achten, daß die Stöpsel und Stöpsellöcher stets peinlich sauber sind, weil man sonst zu großen Fehlern kommen kann. Die Stöpsel sind deshalb öfter mit rauhem Papier und ab und zu mit feinstem Schmirgelpapier abzureiben; in letzterem Falle muß ein sauberes Abreiben mit einem Tuche folgen. Die Löcher reibt man mit einem passenden Holzkonus aus; Schmirgel und ähnliche Reinigungsmittel dürfen nicht verwendet werden.

Um Fehler, welche rein gehaltene Stöpsel und Stöpsellöcher noch verursachen können, zu vermeiden, werden die Stöpsel stets mit leisem Drucke drehend eingesetzt; ferner werden vor jeder endgültigen Messung sämtliche Stöpsel angezogen und nach dem Gebrauche gelockert.

Schließlich hat man dafür zu sorgen, daß nicht zu starke Ströme durch die Widerstandsspulen geschickt werden, da die Seideisolation der Drähte leicht verkohlt. Häufig erhalten die Spulen noch einen Ueberzug von Paraffin, der als Schutzmittel gegen Feuchtwerden und Verschieben der Drähte wirkt.

Der Rheostatenkasten besitzt eine Oeffnung, um ein Thermometer einzuführen.

Bei genauen Messungen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß, bei Verwendung verschiedenartiger Metalle im Rheostaten, ein Widerstandsdraht mit seinen Zuleitungen ein Thermoelement bildet, dessen eine Lötstelle beim Stromdurchgang erwärmt, die andere abgekühlt wird, so daß demnach eine elektromotorische Gegenkraft entsteht. Es ist daher ratsam, solche Widerstandsmaterialien zu wählen, deren Thermokraft gegen Messing und Kupfer gering ist.

Für manche Zwecke besser sind (Fig. 125) [1]) die Kurbelrheo-

---

[1]) Aus Wallentin, Mod. Elektr.

staten, die als Widerstandsballast leicht und bequem in den Stromkreis einzuschalten sind. Die Metalldrahtspiralen sind innerhalb eines Holzrahmens in der aus der Figur ersichtlichen Weise nebeneinander ausgespannt und mit den Kontaktknöpfen 0 bis 10 leitend verbunden. Auf letzteren schleift, durch eine Feder niedergedrückt, die mit dem Griffe K verstellbare Messingschiene, wodurch zwischen den Klemmen mehr oder weniger Widerstand eingeschaltet wird. Damit beim Drehen der Kurbel keine Stromunterbrechung eintritt, ist die Messingschiene so breit, daß sie einen Kontaktknopf nicht früher verläßt, bis sie bereits auf dem folgenden aufliegt. Mittels dieses Apparates kann man auch den Strom ohne Schaden unterbrechen, indem man durch Drehen der Kurbel immer größeren Widerstand einschaltet und den so geschwächten Strom unterbricht.

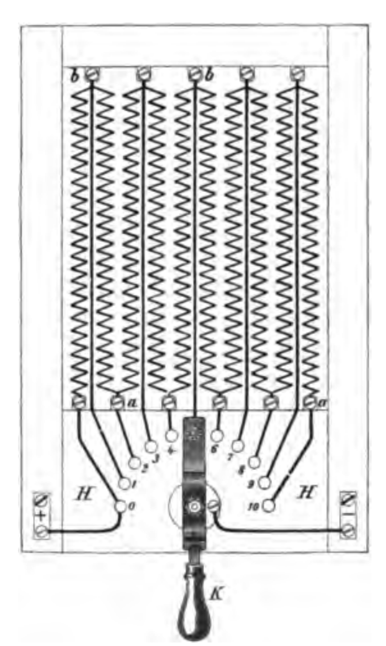


Fig. 125. Kurbelrheostat.

Die Widerstände der einzelnen Drahtabteilungen bemißt man am besten wieder in ähnlicher Weise wie bei einem Gewichtssatze, also 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50, 100 etc. Ω.

Will man sich einen solchen Regulierwiderstand herstellen, so hat man dabei zu bedenken, daß in den Drähten vernichtete elektrische Energie in Wärmeenergie umgesetzt wird. Da nun der Widerstand eines Drahtes umgekehrt proportional seinem Querschnitt ist, so liefern die dünnsten Drähte wohl den größten Widerstand; sie erfahren aber dabei eine Erwärmung, welche je nach der Intensität des hindurchgeschickten Stromes sich bis zum Glühen und Schmelzen des Drahtes steigern kann, was natürlich vermieden werden muß. Nachstehende Tabelle über den Widerstand von Geitners Nickelindrähten (s. o.) gibt Aufschluß über den Zusammenhang des Drahtdurchmessers, des Widerstandes und des Erglühens [1]).

Durchmesser	Widerstand pro 1 m Länge	Das Glühen beginnt bei	Durchmesser	Widerstand pro 1 m Länge	Das Glühen beginnt bei
mm	Ohm	Amp.	mm	Ohm	Amp.
0,2	13,0	1,7	1,25	0,33	20,0
0,4	3,2	4,0	1,50	0,23	32,0
0,6	1,41	7,0	1,75	0,16	40,0
0,8	0,79	9,5	2,0	0,13	45,0
1,0	0,51	14,5			

[1]) Oettel, Anleitung zu elektrochem. Versuchen, p. 55.

Für starke Ströme reicht die Anwendung von Drähten nicht aus, weil die Abkühlung eines Drahtes mit zunehmender Dicke immer ungünstiger wird. Man nimmt dann besser schmale Streifen von dünnem Nickelinblech, welche bei gleichem Querschnitt wie ein Draht viel stärkere Ströme vertragen können, ohne zum Erglühen zu kommen.

Nach Angaben von Geitners Fabrik in Auerhammer zeigen:

Nickelinstreifen von 0,3 mm Dicke

Breite	Widerstand pro 1 m Länge	Maximal-belastung	Breite	Widerstand pro 1 m Länge	Maximal-belastung
mm	Ohm	Amp.	mm	Ohm	Amp.
10	0,133	40	35	0,0381	130
15	0,0889	60	40	0,0333	145
20	0,0667	80	45	0,0296	160
25	0,0533	95	50	0,0267	175
30	0,0444	110			

„Vorstehende Maximalbelastungen sind so bemessen, daß die Streifen bei normalen Abkühlungsverhältnissen nicht bis zum Glühen

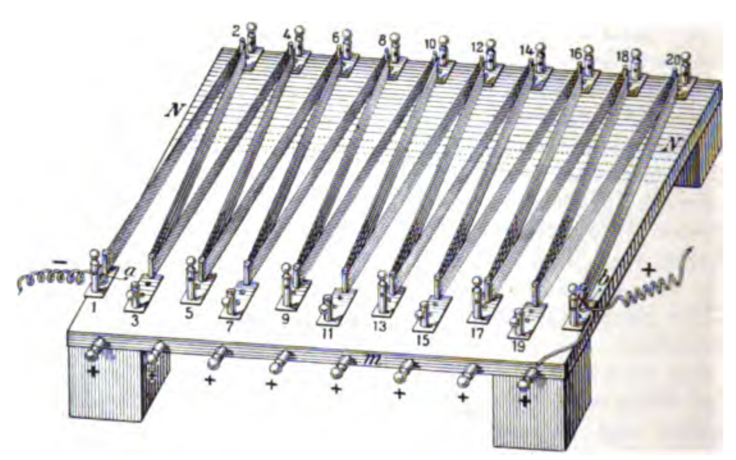


Fig. 126. Rheostat von Classen.

kommen. Ein Durchschmelzen erfolgt erst bei der zwei- bis dreifachen Stromstärke. Die Verbindung mehrerer Streifen geschieht durch Hartlöten oder durch Verschraubung."

Für elektrolytische Analysen hat A. Classen [1]) einen Rheostaten konstruiert, bei welchem als Widerstand ein feinmaschiges Neusilberdrahtnetz verwendet wird. Die Einrichtung geht aus Fig. 126 [1]) hervor ($^1/_2$ natürlicher Größe). Der Strom der Batterie tritt bei a ein, zirkuliert in dem Neusilberwiderstand N und geht bei b zur Batterie zurück. Zur Ausführung von Elektrolysen kann man die als negative

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, p. 360.

Elektrode dienende Platinschale beliebig mit den Polschrauben 1 bis 20 verbinden, während das als positive Elektrode dienende Platinblech mit den + bezeichneten Polschrauben verbunden wird. Der Apparat gestattet demnach die Ausführung von acht verschiedenen Versuchen gleichzeitig.

Für sehr starke Ströme werden als Widerstände auch Röhren, die eventuell Wasserkühlung erhalten, angewendet.

Als Material für die Regulierwiderstände dienen Metalle und Metalllegierungen aller Art (vergl. die obige Tabelle), die einen hohen spezifischen Widerstand mit geringem Temperaturkoeffizienten verbinden; für Normalelemente muß der Temperaturkoeffizient des Widerstandsmaterials zu vernachlässigen sein (Manganin, Konstantan). Sollen die Widerstände lange Zeit ihren Wert unverändert beibehalten, so muß das Material zinkfrei sein.

Statt metallischer Leiter kann man als Widerstand auch Kohlenstäbe oder -Platten verwenden. Ein vielfach verwendeter Rheostat dieser Art ist die „Lampenbatterie“, eine Anzahl parallel geschalteter Glühlampen, die man in Gruppen oder einzeln aus- und einschalten kann.

Sehr große Widerstände stellt man aus Graphit her. Siemens & Halske bringen solche von 10 bis 100 Millionen Einheiten in den Handel. Es werden zu diesem Zwecke polierte Nuten eines Ebonitstückes mit dem reinsten Graphit stark eingerieben, an die Enden Kontaktstücke angeschraubt, dieselben mit dem Graphit der Nute durch Stanniol verbunden und das Ganze sorgfältig von der Luft abgeschlossen. Diese Widerstände sind von der Temperatur wenig abhängig und verändern sich langsam mit der Zeit.

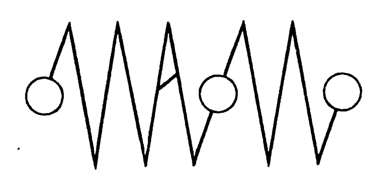


Fig. 127. Graphitwiderstand.

Cohn und Arons[1]) haben Graphitwiderstände auf Glas hergestellt (Fig. 127)[2]). Auf ein nicht allzu feines, mattes Glas werden mit einem Bleistift Striche und größere Kreise wie nebenstehend gezogen; die Striche bilden die Widerstände, während die ausgefüllten Kreise für die Zuleitungen verwendet werden; auf diese Kreise werden gut abgeschliffene Glasröhrchen sauber aufgekittet. Letztere bilden, mit Quecksilber gefüllt, die Elektroden, welche konstant mit anderen Quecksilbernäpfen verbunden werden; erst an den letzteren werden die erforderlichen Umschaltungen vorgenommen. Die Graphitwiderstände werden in kleine Holzkästchen eingesetzt, aus denen nur die Enden der erwähnten Glasröhrchen hervorragen; im übrigen sind die Kästchen gut verschlossen. Dieselben dürfen nicht bewegt werden. Man kann die Graphitstriche nicht durch einen Lacküberzug schützen[3]).

Heräus hat Widerstände aus Steingut mit einer Platinsiliciumdecke hergestellt, die bei 1 Ohm eine Maximalbelastung von 1,55, bei 100 Ohm eine solche von 0,22 A. vertragen, vorübergehend

[1]) Wiedemanns Ann. 28, p. 454.
[2]) Aus Kittler, Elektrotechnik.
[3]) Strecker, Hilfsbuch der Elektrotechnik.

aber weit stärker belastet werden können; sie sind dabei von großer Beständigkeit gegen ätzende Flüssigkeiten und Gase. Sie lassen sich mit zusammenhängender Decke bis zu 150 Ohm stark herstellen, mit spiralig eingelassener oder fadenförmig herumgewickelter leitender Schicht bis zu 7000 Ohm [1]).

Feussner [2]) verwendet glattgewalzten Konstantandraht auf Glimmerscheiben und befestigt sie mit Lack.

Endlich kann man auch Flüssigkeiten als Rheostaten verwenden. Sehr geeignet dazu ist z. B. eine schwache Zinkvitriollösung; die Elektroden bestehen aus reinem, amalgamiertem Zink und befinden sich in zwei Gefäßen von passender Größe, die durch eine enge Röhre verbunden werden. Während des Gebrauchs wechselt man von Zeit zu Zeit die Stromrichtung.

Das Universalgalvanometer von Siemens

ist eine Kombination eines Galvanometers mit der Wheatstoneschen Brücke und kann zur Messung von Stromstärken, elektromotorischen Kräften und Widerständen Verwendung finden.

Es besteht (Fig. 128 und 129) [3]) aus einer kreisförmigen Holzplatte AA, in deren Mittelpunkt sich auf einem vertikalen Zapfen

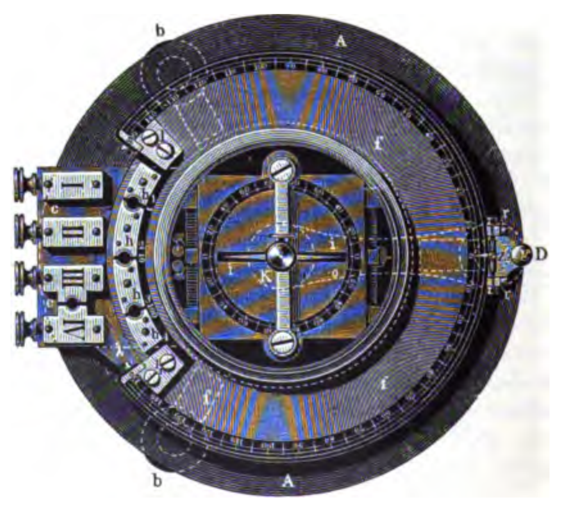


Fig. 128. Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

eine ca. $2\frac{1}{2}$ cm dicke Holzscheibe C dreht, auf deren seitlichem Fortsatze c vier mit Klemmschrauben versehene Metallplatten I bis IV befestigt sind, von denen III und IV mittels eines Metallstöpsels verbunden werden können. Auf der Holzscheibe ruht eine kreisrunde Schieferplatte f, welche über den Platten I bis IV ausgeschnitten ist

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 269 (1900).
[2]) Elektrotechn. Zeitschr. 20 (1899).
[3]) Müller-Pouillet, Physik, 9. Aufl., 3.

und ein gewöhnliches Galvanometer mit einer an einem Kokonfaden hängenden astatischen Nadel trägt, welche letztere durch einen kleinen Magnet kompensiert werden kann, der an dem den Faden tragenden

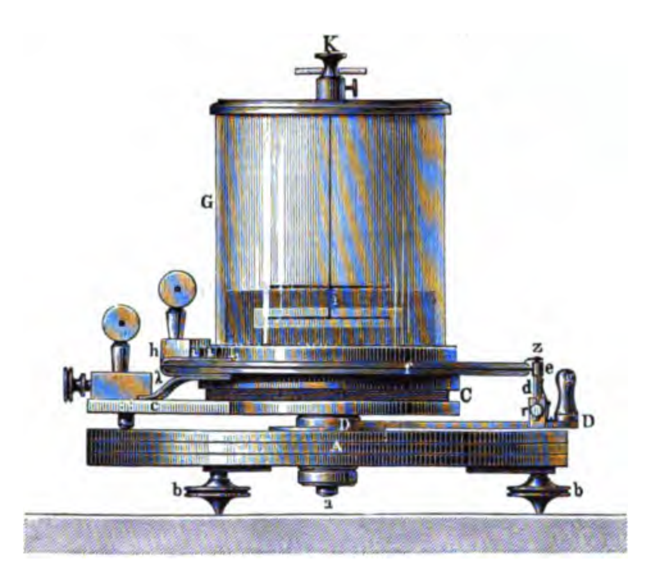


Fig. 129. Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

Knopfe k befestigt ist. Rechts und links, 20° von der Nulllage entfernt, wird die Nadel durch Elfenbeinsäulchen aufgehalten. Die Drahtwindungen des Galvanometers haben einen Widerstand = 10 SE oder 10 Ω. Am Rande der Schieferplatte befinden sich 4 Metallplatten, h_1 bis h_4, die durch Stöpsel verbunden werden können. Dieselben sind mit den Enden dreier Drahtspiralen von 1, 10 und 100 (oder auch 10, 100, 1000) SE- oder Ω-Widerstand verlötet, so daß zwischen h_1 und h_2 der Widerstand 1, zwischen h_2 und h_3 der Widerstand 10, zwischen h_3 und h_4 der Widerstand 100 ein- und ausgeschaltet werden kann. Außerdem ist h_4 mit der Platte II, h_1 mit dem einen Ende des Galvanometerdrahtes, Platte IV mit dem anderen Ende des letzteren verbunden, wie die Fig. 130 zeigt. Am Umfange der Schieferplatte ist eine flache Rinne eingedreht, in welche ein Platindraht zur Hälfte seiner Dicke versenkt ist, dessen Enden an die Metallplatten l und l_1 angeschraubt sind. Von den letzteren ist l mit h_1, l_1 mit III durch dicke Kupferstreifen verbunden. Auf der Schiefertafel befindet sich eine Kreisteilung in Grade, welche den am Umfange eingelegten Draht von seiner Mitte aus nach beiden Seiten zu in je 150 gleiche Teile teilt.

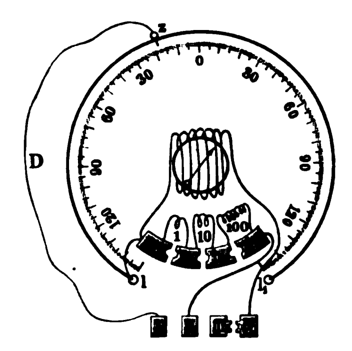


Fig. 130. Verbindungen im Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

Gegen den Draht wird durch eine Feder eine zwischen Spitzen laufende Rolle e aus Platin angedrückt, welche durch die Teile dr an dem Arme D befestigt ist, der sich um den zentralen Zapfen mittels des Griffes g drehen läßt. Die jeweilige Stellung des Rollenkontaktes wird mittels des Zeigers z am Teilkreise abgelesen. Der Arm, also auch die Rolle, ist mit Platte I in leitender Verbindung.

Als Widerstandsmesser nach Wheatstones Methode funktioniert das Instrument, wenn man die Platten I und II mit einem Elemente verbindet, den zu messenden Widerstand zwischen II und IV einschaltet und endlich noch den Stöpsel zwischen III und IV einsetzt. Zwischen h_1 und h_4 schaltet man dann jenen Widerstand ein, der dem zu messenden der Größe nach am nächsten steht und stellt dann den Rollenkontakt so, daß kein Ausschlag erfolgt. Es verhält sich dann der zu messende Widerstand W zu dem Widerstande R zwischen h_1 und h_4 wie der Bogen $l_1 z$ zu dem Bogen $l z$.

Es steht nichts entgegen, statt des Galvanometers die Telephonform der Kohlrauschschen Brücke zu verwenden.

Zur Bestimmung des Leitungsvermögens von Kupferdrähten wird das Instrument von Siemens & Halske folgendermaßen eingerichtet: Als Vergleichswiderstand dient ein Normalkupferdraht; von dem zu messenden Drahte wird genau 1 m eingespannt und der Widerstand gemessen, darauf das Stück, nachdem es am inneren Klemmenrande abgeschnitten worden, auf Zentigramme genau gewogen. Die gefundene Masse M, die Länge und die bekannte Dichte δ ergeben den Querschnitt; der letztere, die Länge Lm und der gemessene Widerstand R Ohm den spezifischen Widerstand bezw. das Leitungsvermögen

$$\rho = \frac{R.M}{\delta.L^2},$$

und wenn $L = 1$,

$$\rho = \frac{RM}{\delta}.$$

Zur Vergleichung von elektromotorischen Kräften entfernt man den Stöpsel zwischen III und IV, setzt alle Stöpsel zwischen h_1 und h_4 ein und verbindet dann II und III mit den Polen eines konstanten, stärkeren Elementes E_1. Hierauf schaltet man nacheinander zwischen I und IV die miteinander zu vergleichenden Elemente, deren elektromotorischen Kräfte E_2 und E'_2 seien, ein, und zwar so, daß I und III gleichnamige Pole werden. Hat man dann jedesmal den Kontakt so gestellt, daß kein Ausschlag erfolgt, wobei die Zeigerstellungen z und z′ waren, so gilt

$$E_2 : E'_2 = lz : lz'.$$

Auf ein Universal-Elektrodynamometer von Zickler sei verwiesen [1]).

[1]) Karl Zickler, Das Universal-Elektrodynamometer. Springer, Berlin 1895.

Theorie der Elektrolyse.

Nach einer von Faraday 1836 eingeführten Bezeichnungsweise[1]) nennt man den Vorgang der Zersetzung eines Leiters durch den Strom Elektrolyse, den zerlegbaren Leiter Elektrolyt; die Eintrittsstelle des positiven Stromes Anode, die Austrittsstelle Kathode; beide Stellen führen den gemeinsamen Namen Elektroden. Die Zersetzungsprodukte heißen Ionen, und zwar der an der Anode zur Abscheidung gelangende Bestandteil des Elektrolyts Anion, der an der Kathode abgeschiedene Kation.

Im Jahre 1797 beobachtete Alexander von Humboldt beim Kontakt von Zink, Silber und Wasser eine Oxydation des Zinks und eine Entwicklung von Wasserstoff am Silber. Im Frühjahr 1800 gelang es als erstem Ritter in Jena[2]), aus Wasser mittels des elektrischen Stromes Wasserstoff und Sauerstoff abzuscheiden und beide Gase durch elektrische Zündung wieder zu vereinigen. Daß in Wirklichkeit nicht das Wasser zerlegt war, daß dessen Komponenten nur sekundäre Produkte waren, und daß reines Wasser den Strom fast gar nicht leitet, ist mit Sicherheit erst in neuerer Zeit erkannt und von Kohlrausch[3]) bewiesen worden. Die Zerlegung geht nur vor sich, wenn das Wasser Säure oder Basen oder Salze enthält; daß das Endresultat dasselbe ist, wie wenn das Wasser direkt zerlegt würde, kommt daher, daß z. B. bei Gegenwart von Schwefelsäure diese durch den Strom einerseits in $2H^{\cdot}$ und anderseits in $SO^{4''}$, das sogleich in SO^3 und O weiter zerfällt, zerlegt wird. SO^3 löst sich in H^2O sofort zu H^2SO^4, so daß die ursprüngliche Schwefelsäure regeneriert und H und O als solche in Freiheit gesetzt werden. Es fragt sich nun, warum diese Gase sich an den Elektroden ansammeln, während die übrige Strombahn innerhalb der Flüssigkeit unverändert bleibt.

Grotthuß gab dafür folgende Erklärung: Nehmen wir als Elektrolyten Salzsäure an und bezeichnen wir die Elektroden, an denen die Abscheidung von H und Cl als Gase stattfindet, mit $+P$ und $-P$, so soll in jedem Salzsäuremoleküle der Wasserstoff positiv, das Chlor

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **33**, p. 301, 433, 481 ff.

[2]) E. Hoppe, Zur Geschichte des Voltaschen Spannungsgesetzes. Elektrotechn. Zeitschr. **9**, p. 36.

[3]) S. Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1894, Nr. 16, p. 295.

negativ elektrisch sein und unter dem Einflusse der Pole folgende Lagerung eintreten:

$$-\,P\,\Big|\,\underset{+\;-}{H\,Cl}\;\underset{+\;-}{H\,Cl}\;\underset{+\;-}{H\,Cl}\;\underset{+\;-}{H\,Cl}\,\Big|\,+\,P.$$

Der negative Pol zieht von dem nächstliegenden Molekül H Cl den positiven Wasserstoff an sich, welcher als Gas frei wird; während sich derselbe Vorgang an der positiven Elektrode umgekehrt abspielt, so daß dort das negative Chlor abgeschieden wird. Die Molekülreste Cl und H werden von den entgegengesetzten elektrischen Polen abgestoßen und verbinden sich mit dem H bezw. dem Cl der benachbarten Moleküle Salzsäure, und das setzt sich durch die ganze Strombahn fort, so daß nur an den Polen je ein Bestandteil zur Abscheidung gelangt, während die zwischenliegende Salzsäureschicht infolge der sofortigen Wiedervereinigung der getrennten, benachbarten, entgegengesetzten elektrischen Körper unverändert bleibt. Es liegt auf der Hand, daß nach dieser Annahme die Abscheidung von Cl und H an den Elektroden nur eintreten kann, wenn die Anziehung der Elektroden auf die entgegengesetzt elektrischen Atome größer ist als die dieselben im Molekül zusammenhaltende Affinität. Der Eintritt der Zersetzung wäre dann aber von einer gewissen Größe der Potentialunterschiede der Pole, also auch von einer gewissen Größe des Stromintensität abhängig und müßte sogleich mit einer gewissen Lebhaftigkeit vor sich gehen.

Nun stellt aber Faradays elektrolytisches Gesetz fest, daß ganz allgemein eine Proportionalität zwischen Stromstärke und Elektrolyse bis zu den schwächsten Strömen abwärts herrscht. Dieser Forderung wird die Grotthußsche Erklärung nicht gerecht.

Sie wird behoben durch die Annahme von Clausius u. a., nach welcher die Moleküle eines Elektrolyten nie in Ruhe sind, sich vielmehr, auch wenn kein Strom durch denselben hindurchgeht, nach allen Richtungen fortschreitend bewegen, und daß stets ein Teil derselben im Zerfall begriffen — dissoziiert — ist, während andere durch Wiedervereinigung der Bestandteile neu gebildet werden. Solange kein Strom durch den Elektrolyten geschickt wird, verteilen sich seine Bestandteile in völlig gleichförmiger Weise durch die ganze Masse; sobald aber ein Strom hindurchgeht, addiert sich zu jeder Bewegung eines elektropositiven Bestandteils eine Komponente in der Richtung des positiven Stromes und ebenso eine Komponente in der Richtung des negativen Stromes zu jeder Bewegung eines elektronegativen Bestandteils. Nur mit den Ionen bewegt sich im Elektrolyten die Elektrizität.

Dadurch tritt eine Zustandsänderung im Elektrolyten ein derart, daß die schon auf der Wanderung in der Richtung der positiven Elektrode befindlichen negativen Bestandteile in derselben Richtung eine Beschleunigung erfahren; und ebenso eilen die in der Richtung der negativen Elektrode in Bewegung befindlichen positiven Bestandteile beschleunigt ihrem Ziele zu[1]).

Bei der gleichförmig nach allen Richtungen statthabenden Bewegung der Bestandteile des nicht vom Strome durchflossenen Elektro-

[1]) Ueber die Geschwindigkeit elektrolyt. Ionen s. Kohlrausch, Wiedemanns Ann. Phys. 1893, N. F., **50**, p. 385.

lyten finden sich bei Stromschluß natürlich auch solche, die sich in einer der anziehenden Richtung der Elektrode entgegengesetzten Richtung bewegen. Deren Bewegung wird demgemäß bei Stromdurchgang negativ beschleunigt.

Als Resultat ergibt sich eine überwiegende Bewegung der positiven Teile in der Richtung des positiven und eine ebensolche der negativen Teile in der Richtung des negativen Stromes. Längs der Strombahn zwischen den Elektroden bleiben deshalb die Bestandteile beiderlei Art gleich häufig, so daß die Flüssigkeit im ganzen unverändert bleibt. An den Elektroden dagegen tritt eine Anhäufung der Ionen auf; die positiven an der negativen Elektrode finden nicht genügend negative Ionen zur Wiedervereinigung und ebensowenig die negativen an der positiven Elektrode positive, so scheidet sich der Ueberschuß dann ab. Stets gelangen dabei diejenigen Stoffe zur Abscheidung, welche dazu der kleinsten elektromotorischen Kraft bedürfen.

Den Anstoß zur Weiterentwicklung dieser Dissoziationstheorie gab 1883 die von Raoult entdeckte Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Stoffe aus Gefrierpunktserniedrigungen bezw. Siedepunktserhöhungen der Lösungen nebst ihrer 1885 von van 'tHoff in seiner „Theorie der Lösungen" [1]) gegebenen theoretischen Deutung. Die Theorie der Lösungen gipfelt in dem Satze:

„Der osmotische Druck einer Lösung entspricht dem Druck, welchen die gelöste Substanz bei gleicher Molekularbeschaffenheit als Gas oder Dampf in gleichem Volumen und bei derselben Temperatur ausüben würde."

Dem Beweise der Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes standen aber erhebliche Schwierigkeiten dadurch gegenüber, daß eine große Anzahl von Salzen Gefrierpunktserniedrigungen zeigten, welche den Normalwert um ein Mehrfaches überstiegen. Diese Schwierigkeit wurde durch Arrhenius 1887 durch die Feststellung behoben, daß es sich in den fraglichen Fällen stets um Elektrolyte, um Salze von starken Säuren oder Basen handelte, die offenbar nicht als ein ganzes Molekül in der Lösung zum Ausdruck kämen. So gelangte er zur „**elektrolytischen Dissoziationstheorie**" [2]), nach welcher die Elektrolyte, d. h. alle diejenigen Stoffe, welche den galvanischen Strom in der Weise leiten, daß gleichzeitig eine Fortbewegung materieller Massen in der Richtung des positiven wie des negativen Stromes erfolgt, also die Säuren, Basen und Salze in wässeriger Lösung als zu einem ganz bestimmten und meist großen Betrage in ihre Bestandteile, die Ionen, zerfallen anzusehen sind, welche mit elektrischen Ladungen versehen die elektrolytische Stromleitung besorgen, indem sie sich durch die Lösung hin zu den Elektroden bewegen.

Nach Nernst ist die elektrische Ladung als ein Stoff aufzufassen, dessen kleinste Teile Elektronen heißen, so daß die Ionen sich als Verbindungen von Atomen oder Atomgruppen mit Elektronen darstellen. Bei dem Uebergang der Ladungen von einem Ion auf ein

---

[1]) van 'tHoff, Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. 5. Stuttgart 1900.

[2]) S. R. Abegg, Die elektrolytische Dissoziationstheorie. Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 8 (1903), Stuttgart.

anderes müssen die Elektronen eine wenn auch minimale Zeit frei sein, also eine selbständige Existenz besitzen.

Je verdünnter eine Lösung ist, umso größer ist die Zahl der in ihr vorhandenen Ionen, so daß bei unendlicher Verdünnung ein vollständiger Zerfall der Elektrolyte in Ionen angenommen werden muß. Da aber der Elektrizitätstransport nur durch die freien Ionen erfolgt, so muß mit ihrer Zunahme auch die Leitfähigkeit der Lösung wachsen. Diese letztere gibt so ein Maß für den Dissoziationsgrad (α)[1]. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings noch die Beweglichkeit der Ionen, die verschieden groß ist; sie ist für die elementaren Ionen eine periodische Funktion der Atomgewichte, für zusammengesetzte Ionen gilt im wesentlichen, daß durch Vergrößerung der Atomzahl die Beweglichkeit verringert wird, wobei allerdings auch Konstitutionseinflüsse sich geltend machen[1]. Eine Ausnahmestelle nehmen die Ionen des Wassers H und OH[2]) ein, von denen ersteres etwa fünffach, letzteres etwa dreifach den beweglichsten seiner Art überlegen ist, woraus sich erklärt, daß in äquivalenten Lösungen die Säuren und Basen viel besser den Strom leiten als alle Neutralsalze. Nur natürlich ist es, daß die Ionenbeweglichkeit durch Wärme befördert wird, wie es weiter leicht verständlich ist, daß die Anionen und Kationen am Stromtransport verschieden beteiligt sein können. Den Teil, den jedes Ion von der durch einen Elektrolyten geschickten Anzahl Coulombs transportiert, bezeichnet man als Ueberführungszahl des Anions bezw. Kations. Man ermittelt dieselbe aus der Konzentrationsabnahme der Ionen an den Elektroden. Es bedeutet z. B. die Ueberführungszahl 0,5, daß der Strom zur Hälfte vom Anion, zur Hälfte vom Kation transportiert worden ist, oder daß beide Ionen gleiche Beweglichkeit besitzen. Die genauesten Messungen sind für die Ueberführungszahl des Chlorkaliums ausgeführt worden und haben für das Ion den Wert 0,497 ergeben, woraus sich leicht die Ionenbeweglichkeit berechnen läßt. Um dabei nicht zu gar zu kleinen Zahlen zu kommen, multipliziert man die so gefundenen Werte für die „absoluten Beweglichkeiten" mit 96540 (der elektrischen Ladung pro g-Aeq.) und erhält dann die „elektrolytischen Beweglichkeiten" l_K und l_A für Kation und Anion.

Die folgenden Tabellen nach Kohlrausch[3]) geben die Mittelwerte der bestbekannten elektrolytischen Beweglichkeiten bei 18° mit ihren Temperaturkoeffizienten α, wobei die l-Werte den Leitfähigkeitsbetrag angeben, den 1 Mol (= Grammmolekulargewicht) des Ions in 1 ccm gibt.

	H	Cs	Rb	Tl	K	NH_4	Ag	Na	Li	1/2 Ba	1/2 Sr	1/2 Ca	1/2 Mg
l_K =	318,0	68,2	67,6	66,0	64,67	64,4	54,02	43,55	33,44	57,3	54,0	53,0	49,0
100 α	1,53	2,12	2,14	2,15	2,17	2,22	2,29	2,44	2,65	2,38	—	—	2,56

[1]) Bredig, Zeitschr. phys. Chem. 13, p. 191 (1894).
[2]) S. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.
[3]) Berl. Akad. Ber. 1902.

	OH	Br	J	Cl	ClO_4	NO_3	CNS	ClO_3	MnO_4	JO_4
l_A =	174,0	67,63	66,40	65,44	64,7	61,78	56,63	55,03	53,4	47,7
100 α	1,80	2,15	2,13	2,16	—	2,05	2,21	2,15	—	—

	HCO_2	F	BrO_3	CH_3CO_2	JO_3	$C_2H_5CO_2$	$C_3H_7CO_2$	$C_4H_9CO_2$	$C_5H_{11}CO_2$	$^1/_2\ SO_4''$
l_A =	46,7	46,64	46,2	35,0	33,87	31,0	27,6	25,7	24,3	70,0
100 α	—	2,38	—	2,38	2,34	—	—	2,44	—	2,27

Das reine Wasser besitzt[1]) eine Leitfähigkeit von $K = 0{,}04 . 10^{-6}$ bei 18°, so daß es im Liter nur $0{,}8 . 10^{-7}$ Mol Ionen enthält; es besitzt aber einen extrem hohen Temperaturkoeffizienten, so daß die Dissoziation und demnach die Leitfähigkeit des Wassers mit der Temperatur außerordentlich zunimmt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Dissoziation des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. (Kohlrausch und Heydweiller 1894.)

	0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°	100°	
Ionenkonzentration/Liter	0,35	0,39	0,56	0,80	1,09	1,47	1,93	2,48	8,5	$\times 10^{-7}$
kw[2])	0,12	0,15	0,31	0,64	1,2	2,15	3,7	6,15	72,0	$\times 10^{-14}$

Die elektrolytische Dissoziationstheorie beseitigte in glücklicher Weise die Mängel der alten Theorien; von einer großen Reihe von Forschern wie Hittorf, Wiedemann, Grotrian, Kohlrausch, Ostwald, Nernst, Le Blanc, H. Jahn, R. Abegg, G. Bodlaender etc. gestützt und weiterentwickelt, hat sie sich äußerst fruchtbar erwiesen und zur Erklärung vieler längst bekannter, aber „unerklärlicher" Vorgänge geeignet gezeigt.

[1]) Kohlrausch und Heydweiller, Wied. Ann. Phys. **53**, p. 209 u. 231; Zeitschr. phys. Chem. **14**, p. 317 (1894).
[2]) kw ≐ Wasserkonstante.

Galvanische Polarisation und Zersetzungsspannung.

Elektrolysiert man eine Kupfersulfatlösung zwischen zwei Kupferblechen, wie es im Kupfervoltameter z. B. geschieht, so ist der Vorgang der: die Anode geht in Lösung und es scheiden sich entsprechende Kupfermengen auf der Kathode ab. Diese Abscheidung ist eine Umwandlung von Cu-Ionen in Cu-Atome, geht also unter Abgabe von elektrischer Energie vor sich, die ihrerseits dazu verwendet wird, um von der Anode Cu-Atome in Cu-Ionen überzuführen, also elektrisch zu laden. Die algebraische Summe der an beiden Elektroden auftretenden Energien ist = 0, es braucht der Prozeß demgemäß zu seiner Durchführung gleichsam nur eines Anstoßes, zu dem eine minimale Spannung hinreicht.

So liegt der Fall immer, wenn die Elektrolyse mit löslichen Elektroden durchgeführt wird. Ersetzen wir aber im obigen Beispiel die Kupferanode durch unlösliche Kohle oder durch Platin, so findet die an der Kathode beim Absetzen der Cu-Ionen frei werdende Energie keine Betätigung; das an die Anode wandernde SO^4-Ion kommt ebenfalls zur Entladung, was sich, da SO^4 sich in $SO^3 + O$ zersetzt, in einer Ablagerung von Sauerstoff bezw. in Sauerstoffentwicklung an der Anode kenntlich macht. Ein anderes Beispiel, die Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure zwischen zwei Platinelektroden, führt an der Kathode zur Abscheidung von Wasserstoff, an der Anode zu der von Sauerstoff. Verbindet man sofort nach Entfernen der Elektrizitätsquelle die beiden Elektroden, so kann man stets das Auftreten eines Sekundärstromes nachweisen, der dem Primärstrom entgegengesetzt ist. Alle diese Erscheinungen waren bereits Anfang des 19. Jahrhunderts von Gautherot und von Ritter beobachtet worden; man hielt aber die an den Elektroden auftretenden Gase für nebensächlich und erklärte die Schwächung des Primärstromes durch „Uebergangswiderstände", bis Lenz dieselbe durch das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft erklärte, die er als „galvanische Polarisation" bezeichnete. Die durch sie ausgelösten Sekundärströme (Gasketten, Akkumulatoren) heißen Polarisationsströme. Da dieselben bei allen mit unlöslichen Elektroden arbeitenden Prozessen auftreten, so bedürfen dieselben stets eines erheblich größeren Energieaufwandes, weil durch die entgegengesetzte Richtung des Polarisationsstromes eine Schwächung

des Primärstromes eintritt. Hans Jahn[1]) hat durch direkte kalorimetrische Messungen ermittelt, wie groß das Wärmeäquivalent der von einer Batterie zu liefernden Arbeit ist, um die einer bestimmten Stromintensität entsprechende Menge eines gelösten Elektrolyten zu zersetzen.

Er verfuhr dabei folgendermaßen: Die Stromquelle stand in einem Eiskalorimeter, so daß die bei Stromschluß entwickelte Wärme direkt festgestellt werden konnte. Der äußere Teil des Stromkreises bestand aus einem Galvanometer und der Zersetzungszelle nebst einem großen Widerstande r, gegen den der der Zersetzungszelle zu vernachlässigen war.

Denken wir uns[1]) einen Strom von der Intensität J A. durch den äußeren Stromkreis geleitet, während derselbe, wie in unserem ersten Beispiele, eine mit unpolarisierbaren Elektroden versehene Zersetzungszelle enthält, so wird, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Endpunkten dieses Stromkreises Δ Volt beträgt, nach dem Jouleschen Gesetz in demselben die Wärmemenge

$$\alpha J \Delta t = \alpha J^2 r t \text{ cal.}$$

entwickelt, wenn α das Wärmeäquivalent eines Volt-A. = 0,2362 cal., t die Dauer des Stromschlusses in Sekunden, r den Widerstand des gesamten äußeren Stromkreises bedeuten. Die Dauer des Stromschlusses war stets 1 Stunde. Beträgt die direkt gemessene von der Batterie während derselben Zeit an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge w cal., so gibt

$$\alpha J^2 r t + w = W \text{ cal.}$$

die gesamte von der Batterie gelieferte Wärmemenge, da dieselbe keinerlei Arbeit außer der Ueberwindung des Leitungswiderstandes zu leisten hatte. Nehmen wir einen Strom von 0,01 A. zur willkürlichen Einheit, so beträgt die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme der Batterie

$$0{,}01 \frac{\alpha J^2 r t + w}{J} = Q \text{ cal.}$$

Nun seien die unpolarisierbaren Elektroden der Zersetzungszelle durch polarisierbare, aus platiniertem Platin ohne Aenderung des Widerstandes des äußeren Stromkreises ersetzt. Wird nun wieder eine Stunde elektrolysiert und beträgt die Stromintensität J' A., so ist für die im äußeren Stromkreise entwickelte Joule-Wärme zu setzen

$$\frac{\alpha J^2 r t + J'^2}{J^2} = \alpha J'^2 r t \text{ cal.}$$

Ergibt sich ferner die von der Batterie entwickelte Wärmemenge durch die kalorimetrische Messung zu w' cal., so erhalten wir für die der Stromeinheit entsprechende Gesamtwärme der Batterie

$$0{,}01 \frac{\alpha J'^2 r t + w'}{J'} = Q' \text{ cal.}$$

Die Differenz der so entwickelten Gesamtwärmen

$$(Q - Q') \text{ cal.}$$

gibt das Wärmeäquivalent der von der Batterie bei der Zersetzung der der Stromeinheit entsprechenden Menge des Elektrolyten geleisteten Arbeit.

Bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung, welche ein halbes Molekulargewicht des wasserfreien Salzes im Liter der Lösung enthielt, betrug der Wärmeverlust der Batterie im Mittel 13,33 cal. Dieser aber gibt das Wärmeäquivalent der Stromenergie, die der galvanischen Polarisation in der Zersetzungszelle bei geschlossenem Strom entspricht. Es ist demnach

$$0{,}01 \; \alpha \; p_0 \; t = 13{,}33 \text{ cal.},$$
$$0{,}01 \; \alpha \; p_{40} \; t = 12{,}09 \quad „$$

[1]) Jahn, Zeitschr. phys. Chem. **26**, p. 386 (1898).

Daraus berechnet sich

$$p_0 = 1{,}57 \text{ Volt},$$
$$p_{40} = 1{,}42 \quad "$$

und für die Polarisation bei 20° ergibt sich demnach

$$p_{20} = 1{,}49 \text{ Volt}.$$

In derselben Weise ergeben sich die Polarisationswerte bei 20° für ½ normale Lösungen von

Zinksulfat zu	2,55 Volt,
Cadmiumsulfat zu . .	2,25 "
Kupfernitrat zu . . .	1,49 "
Bleinitrat zu	1,96 "
Silbernitrat zu	1,04 "

Diese Gesamtpolarisation der Zersetzungszelle verteilt sich nun auf beide Elektroden, wie Le Blanc durch vergleichende Messungen der Einzelelektroden gegen eine Normalelektrode unmittelbar nach Lösung der Zersetzungszelle von der primären Stromquelle festgestellt hat. Zieht man die von Le Blanc gemessenen Werte für die kathodischen Polarisationen oder „Haftintensitäten" von der Gesamtpolarisation ab, so erhält man folgende anodische „Haftintensitäten" [1]):

Kupfersulfat .	1,49 —	(— 0,59)	= 2,08	Volt,
Zinksulfat .	2,55 —	0,52	= 2,03	"
Cadmiumsulfat	2,25 —	0,16	= 2,09	"
Kupfernitrat .	1,49 —	(— 0,59)	= 2,08	"
Bleinitrat . .	1,96 —	(— 0,08)	= 2,04	"
Silbernitrat .	1,04 —	(— 1,06)	= 2,10	"

Diese Polarisationswerte haben eine sehr praktische Bedeutung, denn sie geben die Spannung an, welche zur Zersetzung der verschiedenen Metallsalze mindestens aufgewendet werden muß. Diese **Zersetzungsspannung** der Salze ist nach dem obigen gleich der Summe der Haftintensitäten ihrer Ionen (Le Blancs Gesetz) [2]). Diese sind dann wieder Funktionen der Konzentration, der Temperatur u. s. w. Die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Konzentration läßt sich durch die Gleichung

$$E = E_a + E_k - 0{,}116 \log. p$$

ausdrücken [3]), worin E_a und E_k die Spannungen bedeuten, bei denen Anion und Kation aus ihren normalen Lösungen ausgeschieden werden, und p die Ionenkonzentration der Lösung ist. Der Faktor 0,116 gilt nur für binäre einwertige Elektrolyte, bei ternären Elektrolyten tritt an seine Stelle die Zahl 0,087, bei binären zweiwertigen die Zahl 0,058.

Folgende Tabelle von Wilsmore [4]) über die Potentiale von Elektroden in Berührung mit Lösungen normaler Ionenkonzentration (bezogen auf $H^2 H^{\cdot} = 0$) ist von praktischem Wert.

---

[1]) Jahn, l. c. S. 407.
[2]) Le Blanc, Zeitschr. phys. Chem. 8, p. 299 (1888) u. **12**, p. 333 (1893).
[3]) Bodlaender, Zeitschr. phys. Chem. **27**, p. 55 (1898).
[4]) Wilsmore, Zeitschr. phys. Chem. **35**, p. 291 (1900); W. Nernst, Zeitschr. f. Elektr. **7**, p. 254 (1900); s. a. R. Abegg, daselbst **9**, p. 569 (1903).

K	+ 3,20	Volt	H	± 0	Volt
Na	+ 2,82	„	Cu	− 0,329	„
Ba	+ 2,75	„	As	< − 0,293	„
Sr	+ 2,54	„	Bi	< − 0,391	„
Ca	+ 2,21	„	Sb	< − 0,466	„
Mg	+ 1,85	„	Hg	− 0,750	„
Al	+ 1,276 (?)	„	Ag	− 0,771	„
Mn	+ 1,075	„	Pd	< − 0,789	„
Zn	+ 0,770	„	Pt	< − 0,863	„
Cd	+ 9,420	„	Au	< − 1,079	„
Fe	+ 0,340	„	F	− 1,96	„
Tl	+ 0,322	„	Cl	− 1,417	„
Co	+ 0,232	„	O	− 1,08	„
Ni	+ 0,228	„	Br	− 0,993	„
Sn	< + 0,192	„	J	− 0,520	„
Pb	+ 0,148	„			

Die Zahlen bezeichnen die Tendenz der Elemente, gemessen in Volt, in Berührung mit einer an ihren Ionen normalen Lösung positive Ladungen aufzunehmen; kehrt man die mit den Zahlen verbundenen Vorzeichen um, so geben sie die Tendenz der betreffenden Ionen wieder, unter Abgabe ihrer positiven Ladungen in den gewöhnlichen elementaren Zustand überzugehen.

Die Zersetzungsspannungen (Haftintensitäten) der einzelnen Ionen sind auch von großer Bedeutung für die Erklärung zahlreicher chemischer Vorgänge, namentlich des Verhaltens von Metallen gegen Lösungen. Durch Variation der Spannung, mit der man eine Lösung elektrolysiert, kann man die aktive Masse, mit der ein Stoff in Reaktion tritt, variieren und z. B. bewirken, daß Chlor in verschiedenem Grade chlorierend auf organische Verbindungen wirkt, je nachdem man es unter minimalen oder sehr großen Drucken an der Anode auftreten läßt[1]). Solche Aenderungen im Zersetzungspotential werden besonders vom Elektrodenmaterial veranlaßt (S. 284 ff).

Bei der elektrolytischen Zersetzung vieler Säuren, Basen und Salze beobachtet man häufig die Bildung von Knallgas. Dies rührt nach Le Blanc davon her, daß die Wasserstoff- und Hydroxylionen leichter ihre Ladungen abgeben als die Metall- oder Säureionen. Nach dieser Auffassung wird in solchen Fällen primär das Wasser zersetzt. Eine Schwierigkeit bietet es aber, daß die sichtbare Wasserzersetzung erst bei einer Spannung von 1,68 Volt beginnt, während eine Gaskette aus Wasserstoff und Sauerstoff nur eine elektromotorische Kraft von 1,08 Volt liefert. Wenn man aber mit einer großen mit Sauerstoff beladenen Anode und mit einer kleinen spitzenförmigen Kathode verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert, so beobachtet man bei steigender elektromotorischer Kraft eine schnelle Zunahme der Stromstärke von einer Spannung von 1,08 Volt an. Bei Kalilauge als Elektrolyt ist der Knick bei 1,08 Volt weniger deutlich, und es tritt daneben ein Knick bei 1,40 Volt auf. Wenn man umgekehrt eine große mit Wasserstoff beladene Kathode und eine spitzenförmige Anode benutzt, so ist der Knick bei 1,08 Volt bei Kalilauge sehr, bei verdünnter Schwefelsäure

[1]) W. Nernst, Die elektrolytische Zersetzung wäßriger Lösungen. Vortrag, gehalten vor der deutschen chemischen Gesellschaft am 24. Mai 1897; Ber. 30, p. 1547; Chem. Zentr. 1897, II, p. 323 (Ref. Bodländer).

dagegen weniger deutlich. Daneben zeigt sich noch ein Knick in Kalilauge bei 1,40 Volt, in Schwefelsäure bei 1,68 und bei 1,9 Volt.

Dies Verhalten wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, daß das Wasser nicht nur Ionen H˙ und OH′, sondern daneben in sehr kleiner Menge Ionen 2H˙ und O″ liefert. Die Entladungsspannung der O-Ionen liegt bei 1,08 Volt, und diese Spannung kann in der Gaskette auch nur gewonnen werden, weil in ihr aus dem gasförmigen Sauerstoff zunächst nur O-Ionen entstehen. Die Menge der O-Ionen in der Kalilauge ist sehr klein, die der OH-Ionen sehr viel größer, und demgemäß ist bei spitzenförmiger Anode der Knick bei der Entladungsspannung der OH-Ionen — 1,40 Volt — weit schärfer als bei der Entladungsspannung der O-Ionen. In Schwefelsäure ist auch die Konzentration der OH-Ionen sehr gering, und demgemäß sind beide Knicke unscharf. Der Knick bei 1,40 Volt entspricht der Entladung der Kaliumionen; bei 1,9 Volt werden die $SO^{4}{}''$-Ionen, bei 2,6 Volt die $HSO^{4}{}'$-Ionen entladen. Wegen der sehr geringen Anzahl der O-Ionen tritt eine deutlich sichtbare Entwicklung größerer Mengen Knallgas erst ein, wenn die Spannung einen solchen Betrag erreicht, daß die OH-Ionen entladen werden. Es ergibt sich aus der starken Zunahme der Stromstärke bei denjenigen elektromotorischen Kräften, bei welchen Kaliumionen und $H\,SO^{4}$-Ionen entladen werden, daß zwar eine primäre Wasserzersetzung möglich ist, daß aber fast immer die Wasserzersetzung sekundär erfolgt, d. h. unter primärer Entladung von Metallionen und Säureionen.

Für eine Reihe von Säuren hat Bose die Zersetzungsspannungen bestimmt; in allen Fällen beobachtete er sehr deutlich den Wasserzersetzungspunkt mit Werten, die sehr nahe an 1,67 Volt lagen, außerdem traten noch ein oder mehrere Zersetzungspunkte auf, die für die Anionen der betreffenden Säure charakteristisch sind.

Säure	Konz.	1. Zersetzungspunkt	2. Zersetzungspunkt	3. Zersetzungspunkt
Schwefelsäure	2,3	1,67	1,94	—
Salpetersäure	2,3	1,66	1,88	—
Phosphorsäure	7	1,67	1,96	2,18
Monochloressigsäure	6	1,67	1,98	—
Dichloressigsäure	2,2	1,67	2,23	—
(Trichloressigsäure) (s. u.)	3	(1,53)	(2,26)	—
Ameisensäure	3,5	1,69	1,88	—
Essigsäure	3,5	1,67	2,05	—
Propionsäure	3,5	1,68	2,20	—
Buttersäure	3,5	1,67	2,35	—
Valeriansäure	3,5	1,67	—	—
Bernsteinsäure	gesättigt	1,66	2,03	2,5
Aepfelsäure	1,0	1,67	1,9	2,25—2,3
Weinsäure	1,2	1,66	1,85	2,2
Zitronensäure	1,9	1,64	1,94	2,16
Milchsäure	2,8	1,65	2,15	—
Benzoesäure	gesättigt	1,67	2,0	—
p-Amidobenzoesäure	„	1,68	2,0	—
Salizylsäure	„	1,66	2,0	—
Ichthyolsäure	„	1,68	1,97	2,6

Bei der Trichloressigsäure wird der Zersetzungspunkt von 1,67 für die OH-Ionen infolge kathodischer Depolarisation herabgedrückt.

Vorstehende Tabelle zeigt die gefundenen Werte[1]).

Die Zersetzungsspannungen gestatten uns auch die Berechnung der elektromotorischen Kräfte von Elementen, denn die Energie, welche zur Zerlegung eines Salzes aufzuwenden ist, muß natürlich wieder frei werden bei der Bildung des Salzes. Als Beispiel sei das Daniell-Element gewählt $Zn|ZnSO^4|CuSO^4|Cu$. Die Zersetzungsspannungen für $ZnSO^4$ (½normal bei 20°) ist = 2,55 Volt, diejenige einer äquivalenten Lösung von $CuSO^4$ = 1,49 Volt. Die elektromotorische Kraft der Kette ist demnach 2,55 — 1,49 = 1,06 Volt, was mit der Wirklichkeit übereinstimmt.

Taucht man eine Silberplatte in eine Silberlösung, so kann nur unter entsprechender Auflösung des Silbers Elektrizität in die Lösung gehen, denn Auflösung und Elektrizitätsbewegung sind untrennbare Vorgänge. Die Arbeit, die bei der Auflösung dieser Silbermenge geleistet wird, gibt die Potentialdifferenz zwischen der Silberplatte und der Lösung. Diese Potentialdifferenz ist nach W. Nernst an einer in Bezug auf das Kation umkehrbaren Elektrode

$$E = p_0 \log . \frac{P}{p},$$

worin p_0 einen von den Maßeinheiten abhängigen Faktor, p den osmotischen Druck des Kations in der Lösung und P die „Lösungstension des Metalles" bedeuten; die letztere ist abhängig von der chemischen Natur des Metalles. Die Potentialdifferenz ist also um so größer, je größer die Lösungstension des Metalles und je kleiner der osmotische Druck der Kationen in der die Elektrode umspülenden Lösung ist. Bei Anwendung von Lösungen, bei denen wegen ihrer Verdünnung Unterschiede des Dissoziationsgrades keine Rolle spielen, ist es dabei gleichgültig, welches Salz des Metalles das Metall umgibt.

Um den Begriff der Lösungstension verständlich zu machen, seien folgende Sätze von Nernst[2]), mit denen er denselben einführte, wiedergegeben: „Die Tatsache, daß bei der Verdampfung fester und flüssiger Körper die Molekeln desselben in einen Raum getrieben werden, in welchem sie unter einem bestimmten Druck sich befinden, nämlich dem Partialdrucke des bei diesem Vorgange entstehenden Gases, gab Veranlassung, dem verdampfenden Körper ein Expansionsvermögen zuzuschreiben; den Druck, unter welchem sich die gasförmigen Verdampfungsprodukte befinden, nachdem Gleichgewichtszustand eingetreten ist, bezeichnet man als die Dampftension des betreffenden Körpers. Wenn wir nun im Sinne der van 't Hoffschen Theorie annehmen, daß auch die Molekeln eines in Lösung befindlichen Körpers unter einem bestimmten Drucke stehen, so müssen wir einer in Berührung mit einem Lösungsmittel sich auflösenden Substanz ebenfalls ein Expansionsvermögen zuschreiben, weil auch hier ihre Molekeln in einen Raum hineingetrieben werden, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen; offenbar wird jeder Körper so weit in Lösung gehen, bis der osmotische Partialdruck der bei diesem Vorgange entstehenden Molekeln der ‚Lösungstension' des Körpers gleich geworden ist. Demgemäß haben wir in der Verdampfung und Auflösung gänzlich analoge Vorgänge zu erblicken."

Mit Hilfe der Nernstschen Formel sind von Neumann die Lösungstensionen der wichtigsten Metalle gegen Normallösungen ihrer Salze berechnet worden; sie ergaben sich bei 17° C. für

[1]) Bose, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 169.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, p. 129 (1889).

Zink	$= 2,7 \times 10^{19}$	Atm.
Cadmium	$= 7,4 \times 10^{6}$	"
Thallium	$= 2,1 \times 10^{3}$	"
Eisen	$= 3,2 \times 10^{4}$	"
Kobalt	$= 5,2 \times 10^{0}$	"
Nickel	$= 3,5 \times 10^{0}$	"
Blei	$= 3,1 \times 10^{-3}$	"
Kupfer	$= 1,3 \times 10^{-19}$	"
Quecksilber	$= 3,1 \times 10^{-16}$	"
Silber	$= 6,4 \times 10^{-17}$	"
Palladium	$= 4,0 \times 10^{-36}$	"

Für die Potentialdifferenzen zwischen Metall- und Salzlösungen gibt Neumann [1]) folgende Zusammenstellung für Normallösungen und gewöhnliche Temperatur:

Metall	Salz	Volt	Metall	Salz	Volt
Mg	Sulfat	+ 1,239	Sb	Chlorid	— 0,376
Al	"	+ 1,040	Bi	"	— 0,490
Zn	"	+ 0,524	As	"	— 0,550
Cd	"	+ 0,162	Cu	Sulfat	— 0,580
Fe	"	+ 0,093	Hg	Oxydulsulfat	— 0,980
Co	"	— 0,019	Ag	Nitrat	— 1,055
Ni	"	— 0,022	Pd	Chlorid	— 1,066
Pb	Nitrat	— 0,080	Pt	"	— 1,140
Sn	Stannichlorid	— 0,085	Au	"	— 1,356

Diese nach der Größe ihrer Lösungstension geordneten Metalle repräsentieren die wahre Spannungsreihe derselben.

Vergleicht man die Werte für die Spannungsdifferenzen zwischen Metall und Lösung mit den oben angegebenen für die kathodische Polarisation, so ergibt sich, daß beide identisch sind.

Nernsts Theorie der galvanischen Elemente.

Schichtet man zwei Lösungen verschiedener Konzentration übereinander, so entsteht zwischen denselben eine Spannungsdifferenz. Die so hergestellten Ketten heißen Flüssigkeitsketten oder Konzentrationsketten. v. Helmholtz hat dieselben untersucht und den Weg zur Berechnung ihrer E. M. K. gezeigt. Das Zustandekommen der Spannungsdifferenz hat W. Nernst [2]) erklärt mit Hilfe der van 'tHoffschen Lösungsgesetze und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Schichten wir über eine sehr verdünnte Salzsäurelösung eine noch verdünntere Salzsäurelösung, so werden die $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen der ersteren in die letztere wandern, getrieben von dem osmotischen Druckgefälle, das jede gelöste Substanz von Orten höheren zu solchen niederen Drucks hinzuführen sucht. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen sind aber verschieden groß; die schneller wandernden

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 14, p. 229.
[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, p. 617 (1888) u. 4, p. 129 (1889).

H·-Ionen gelangen auch schneller in die verdünntere Lösung, während die langsamer vorwärts kommenden Cl′-Ionen länger in der konzentrierten Lösung bleiben. So entsteht eine Potentialdifferenz zwischen beiden Lösungen. Indem Nernst die beim Durchgange der Elektrizitätsmenge 1 durch die Trennungsfläche erfolgenden Konzentrationsänderungen bestimmt, kann er nach dem Gesetze von van 't Hoff die zugehörige Arbeit berechnen, die numerisch gleich dem Potentialunterschiede an der Trennungsstelle ist. Bezeichnen wir die beiden Potentiale der Lösungen mit E' und E'', die — den Konzentrationen proportionalen — osmotischen Drucke in ihnen mit p' und p'', mit u und v die (absoluten) Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen, mit ln den natürlichen Logarithmus und mit p_0 eine von der Wahl der Einheiten abhängige Konstante, so ist die elektromotorische Kraft

$$E' - E'' = \frac{u - v}{u + v} p_0 \ln \frac{p'}{p''}.$$

Ist $u = v$, so können Potentialunterschiede überhaupt nicht auftreten.

Betrachten wir nun mit W. Nernst die aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten bestehenden konstanten Ketten und nehmen als Beispiel das Daniell-Element: Zink in Zinksulfatlösung oder verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in Kupfervitriollösung:

Das Zink löst sich zu Zinksulfat und geht dadurch aus dem Zustande des unelektrischen Metalles in den der elektrisch geladenen Zinkionen über; gleichzeitig werden ebenso viele Kupferionen an die Elektrode als unelektrisches Metall abgegeben. Es muß daher an der Zinkelektrode ununterbrochen positive Elektrizität aufgenommen, an der Kupferelektrode ebenso viele abgegeben werden, wenn der Vorgang überhaupt stattfinden soll; verbindet man daher beide Metalle leitend miteinander, so erfolgt gleichzeitig mit dem chemischen Prozesse ein elektrischer, und keiner kann ohne den anderen stattfinden.

Dem „Lösungsdruck" („Lösungstension"), mit dem ein Metall in Lösung zu gehen bestrebt ist, wirkt der Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen entgegen; und es wird so die elektromotorische Kraft des Zinks um so größer, je kleiner der Gegendruck der Zinkionen, d. h. je geringer die Konzentration in Bezug auf Zink ist. So ist die Kombination Zink in verdünnter Schwefelsäure besser, als Zink in Zinkvitriollösung.

Daraus ergibt sich, daß die Verhältnisse beim Kupfer gerade umgekehrt liegen müssen; denn je konzentrierter die Kupfervitriollösung ist, umso leichter werden die Kupferionen als Metall zur Abscheidung gelangen können.

Die für das Zustandekommen der Potentialdifferenz in dem Element und für die Größe derselben wichtigen Vorgänge spielen sich demnach im wesentlichen an den Berührungsflächen der Metalle mit den Lösungen ab, wo einerseits Ionen gebildet und in Lösung geführt, anderseits aus derselben herausgeschafft und in unelektrischen Zustand überführt werden. Der Sitz der Potentialdifferenzen befindet sich also nach der Nernstschen Theorie wesentlich an den Kontaktflächen zwischen den Elektroden und den Elektrolyten. Die Potentialdifferenzen zwischen den verschieden konzentrierten Lösungen der Elektrolyte (der Konzentrationskette, Flüssigkeitskette)

sind in der Regel zu gering, um gegenüber den Potentialdifferenzen an den Elektroden in Betracht zu kommen.

Man erhält so unter Zugrundelegung der Neumannschen Werte (S. 196) für die Kombination $Cu|CuSO^4||ZnSO^4|Zn$ in normalen Lösungen 0,58 + 0,524 = 1,104 Volt, was mit der Theorie und der Erfahrung stimmt.

Neuerdings ist von Knoblauch in ähnlicher Weise eine Erklärung für das Zustandekommen der Berührungselektrizität aufgestellt worden. Es spielt dabei die Flüssigkeitshaut eine Rolle, die sich an der Oberfläche aller festen Körper bildet, sowie die Beschaffenheit der in dieser Haut durch die chemische Einwirkung auf den festen Körper auftretenden Ionen. Wenn sich auf dem festen Körper eine Säure bilden kann, z. B. auf Schwefel durch den Luftsauerstoff, so werden deren Wasserstoffionen vermöge ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit in die Schicht auf dem anderen Körper wandern und diesen positiv laden, während der Schwefel negativ wird. Dazu tritt, wie Coehn hervorgehoben hat, der Einfluß der Dielektrizitätskonstante[1]) beider Körper und die größere Tendenz eines jeden Ions, in den Körper mit größerer Dielektrizitätskonstante zu wandern, welchem Antrieb die schneller wandernden Ionen der Feuchtigkeitsschicht am schnellsten folgen werden[2]).

---

[1]) Die elektrostatische Anziehung geladener Körper hängt von der Natur des Mediums ab, in welchem sie sich befinden, und zwar ist sie in irgend einem mit Substanz erfüllten Raum stets kleiner als im Vakuum. Beträgt die Anziehungskraft im leeren Raum K, in dem Medium $\frac{K}{D}$, so nennt man D die **Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums**. Es ist nun die elektrostatische Anziehung der Ionen im Medium bei gegebener Ladung umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Dieselbe ist z. B. für Wasser = 80, d. h. die Anziehung der Ionen in Wasser beträgt nur den 80. Teil von der im leeren Raum. Darin erkennen wir also den Grund, weshalb das Wasser an dissoziierender Kraft alle anderen Lösungen übertrifft, oder mit anderen Worten, warum die wäßrigen Lösungen am besten den Strom leiten. S. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, p. 531 (1894).

[2]) Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, p. 225 (1901); Chem. Zeitschr. 2, p. 659 (1901).

Schaltvorrichtungen; Sicherungen.

Um den elektrischen Strom beliebig ein-, aus- oder umschalten zu können, dienen die verschiedensten Schaltvorrichtungen. Die einfachste Einrichtung dieser Art besteht darin, daß man die Leitung



Fig. 131a.
Ausschalter mit doppeltem Kontakte.



Fig. 131b.
Aeussere Ansicht des Ausschalters.

auf ein kurzes Stück unterbricht und auf die beiden Enden derselben zwei Metallnäpfchen setzt, welche etwas Quecksilber enthalten; ein

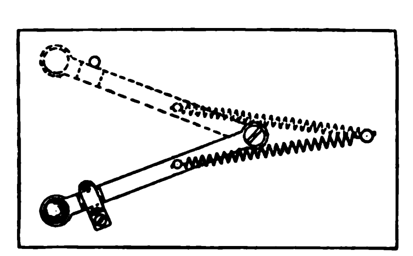


Fig. 132. Prinzip des Schnappschalters.

Drahtbügel passender Größe, welcher in das Quecksilber beider Näpfchen taucht, schließt den Strom, der beim Herausheben des Bügels ausgeschaltet wird.

Die Quecksilbernäpfchen können auch fortbleiben, so daß der Bügeldraht selbst die Leitung vermittelt; durch eine einfache Drehung des Bügels wird dann der Strom geöffnet. Zweckmäßig wendet man

nun nicht einen einfachen Leitungsdraht als Schaltungsvorrichtung an, sondern bedient sich einer etwas kompendiöseren Form, wie sie die beiden Fig. 131 a und b[1]) zeigen.

Beim Einschalten des Stromes hat man dafür zu sorgen, daß der Kontakthebel die ganze Fläche des Leitungskontaktes bedeckt, weil anderenfalls eine Erhitzung der Berührungsstelle eintreten kann.

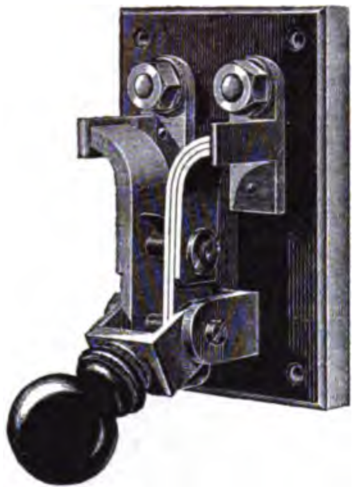


Fig. 133. Schnappschalter mit freier Bewegung des Kontakthebels.

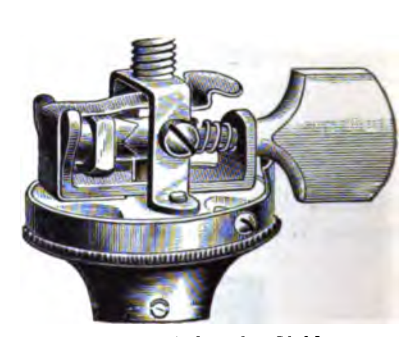


Fig. 134. Ausschalter der Glühlampenfassung.

Beim Ausschalten darf die Platte des Schalthebels nicht zu nahe an der Leitungskontaktplatte bleiben, weil dadurch ein Flammenbogen



Fig. 135 a. Glühlampenfassung mit Ausschalter.



Fig. 135 b. Sogen. Hahnfassung.

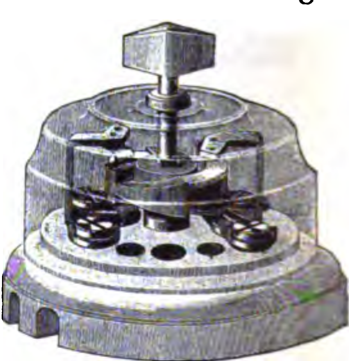


Fig. 136. Doppelpoliger Momentausschalter.

hervorgerufen werden kann. Um in dieser Beziehung vor Zufälligkeiten oder Unaufmerksamkeit geschützt zu sein, sind die Kontakthebel oft so mit Federung versehen, daß dieselben, einmal aus der Ruhelage gebracht, sofort selbsttätig sich möglichst weit von der Berührungsstelle der Leitung entfernen. Eine solche Vorrichtung zeigt

---

[1]) Fig. 131 bis 136 sind aus Wilke, Elektrizität (Spamer, Leipzig 1894) entnommen.

der „Schnappschalter" in den Fig. 132 und 133, die ohne weitere Erläuterung klar sind.

Die Berührungsfläche des Ausschalters muß der Stärke des durchgeleiteten Stromes passend gewählt sein und mit federndem Drucke auf dem Kontaktknopfe aufliegen. Letzteres läßt sich dadurch erreichen, daß der Kontakthebel aus einzelnen federnden Blättern zusammengesetzt ist, von denen jedes einzelne auf die Kontaktplatte



Fig. 137. Umschalter mit Stromunterbrechung.



Fig. 138. Umschalter ohne Stromunterbrechung.

drückt, oder man schiebt eine messerartige Platte zwischen zwei federnde Blätter. Letzterer Kontakt wird bei Ausschaltern aller Größen angewandt, namentlich auch für Starkstrom.

Erwähnt mögen hier auch die Ausschalter der Glühlampenfassung werden, deren Konstruktion durch die Fig. 134 und 135a, b am besten erläutert wird; allerdings finden sich auch mancherlei andere Formen.

Zur sicheren Verdeckung des Schalters wird derselbe in der Regel mit einer Kapsel aus Metall, Glas oder dergl. versehen, wie das der in Fig. 136 abgebildete doppelpolige Momentausschalter zeigt; die Kontaktfedern desselben schleifen auf den vier keilförmigen Quadranten, die zu einem Ringe zusammengesetzt sind. Je zwei gegenüberstehende Quadranten sind mit Metallplättchen bewehrt, während die

beiden anderen zwischen ihnen liegenden aus isolierendem Materiale bestehen; liegen nun die Kontaktfedern auf bewehrten Quadranten, so ist der Strom geschlossen; dreht man dann den Ring, so heben sich die Federn und schnappen von der höchsten Stelle des vorher berührten Quadranten auf die niedrigste des nächstfolgenden, so daß die Unterbrechung momentan und sicher stattfindet; in gleicher Weise vollzieht sich die Einschaltung. Die größeren Ausschalter in den Maschinenräumen bleiben, wenn es sich nicht um gefährliche Spannungen handelt, unbedeckt; außerhalb der Maschinenräume bringt man sie in verschließbaren Gehäusen an.

Um den elektrischen Strom von einem Wege ab- und zu einem anderen hinzuleiten, bedient man sich der Umschalter, metallischer

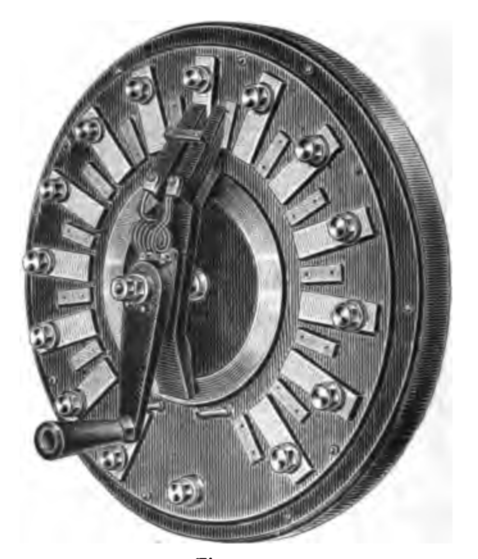


Fig. 139.
Handzellenschalter der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W.

Streifen, welche in ganz ähnlicher Weise gehandhabt werden wie die Ausschalter. Verläßt beim Umschalten der Schalthebel den Kontakt für den einen Stromweg, ehe er den für den neuen Stromweg schließt, so tritt natürlich eine Stromunterbrechung ein. Eine solche Umschaltung mit Stromunterbrechung zeigt Fig. 137.

Bei dem in Fig. 138 zur Darstellung gebrachten Schalter tritt eine solche Unterbrechung nicht ein, indem der Schalthebel den einen Kontaktknopf der Leitung erst dann verläßt, wenn er auf der Fläche des anderen aufliegt.

In derselben Weise werden Umschalter gebraucht, um mehr oder weniger Zellen einer Batterie oder auch Widerstände in einen Stromkreis einzuschalten. Fig. 139 zeigt z. B. einen Handzellenschalter der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W.

Derselbe hat die Aufgabe, durch Zu- bezw. Abschaltung von Akkumulatorenzellen die Spannung am Bade oder dergl. konstant zu erhalten; das ist leicht zu erreichen, indem man die betreffenden Pole

der einzelnen anzuschaltenden Zellen, welche unter sich und mit der Batterie hintereinander geschaltet sind, mit den verschiedenen Kontaktstücken eines Hebelschalters verbindet und den Hebel jeweilig auf die



Fig. 140. Doppelzellenschalter der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W.

betreffenden Kontaktstücke stellt. Die Zu- bezw. Ausschaltung geht ohne Stromunterbrechung vor sich; um einen Kurzschluß der Zelle, an welcher der Uebergang stattfindet, zu verhindern, hat der Kontakthebel eine kleine Zusatzvorrichtung erhalten. Die Schaltzellen sind der Reihe

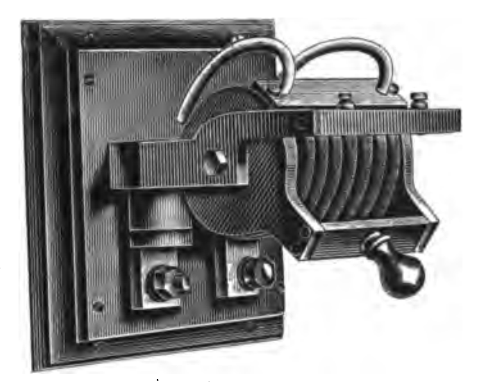


Fig. 141. Selbstausschalter.

nach mit den langen Kontaktstücken auf der Grundplatte verbunden, während die kürzeren Kontakte zur Verhinderung des Kurzschlusses dienen.

Die Fig. 140 gibt einen Doppelzellenschalter der Hagener Werke wieder. Derselbe hat zwei Kontakthebel, welche konzentrisch über die Kontaktstücke gehen; einer der Hebel führt den Zellen den Ladestrom zu, während der zweite den Entladestrom in die Leitung schickt. Lade- und Entladespannung lassen sich so unabhängig voneinander regulieren. Mittels des Doppelzellenschalters kann man demnach einen kombinierten Dynamoakkumulatorenbetrieb unterhalten.

Sehr häufig werden auch selbsttätige Schalter angewendet, die unter bestimmten Einflüssen automatisch funktionieren. Fig. 141 zeigt einen Selbstausschalter für schwächere Ströme der Hagener Akkumulatorenfabrik.

Fig. 142 gibt ein Bild von einem größeren Doppelselbstzellenschalter der Hagener Werke in Vorderansicht und Fig. 143 denselben in Hinteransicht.

Schuckert & Co. haben dem Zellenschalter eine andere Form ge-

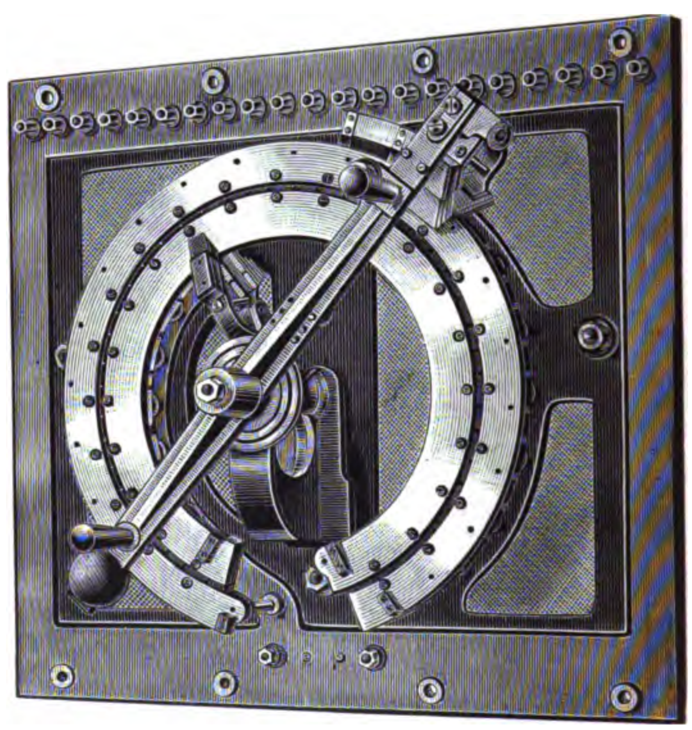


Fig. 142. Grosser Doppelselbstzellenschalter der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W. Vorderansicht.

geben, indem die Kontaktstücke hintereinander gesetzt sind; an ihnen vorbei gleiten die Kontaktbürsten, welche auf einem durch eine Schraubenspindel bewegten Schlitten befestigt sind. Der Apparat wird durch diese Anordnung kompendiöser.

Die Konstruktion der Schaltvorrichtung ist eine außerordentlich wechselnde und sehr mannigfaltige. Doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Den Zuleitungen zu einzelnen Teilen einer elektrischen Anlage gibt man im Querschnitte eine solche Abmessung, daß weder ein zu großer Verlust an Energie, noch eine zu große Erwärmung der Leitung eintreten kann. Es kann aber doch vorkommen, daß ein „Ueberstrom" durch eine solche Leitung fließt, z. B. wenn statt des normalen ein viel kleinerer Widerstand eingeschaltet ist. Die dadurch herbeigeführte Wärmewirkung des Stromes kann dann naturgemäß unangenehme

Ueberraschungen zur Folge haben. Um solchen vorzubeugen, legt man in die betreffende Leitung eine „Sicherung“, d. h. man setzt in dieselbe einen Bleistreifen ein, welcher bei zu starkem Strome schmilzt und dadurch die Leitung unterbricht.

In der einfachsten Form bestehen diese Bleisicherungen aus zwei Klemmen, an welche die beiden Enden der an dieser Stelle zerschnittenen Leitung angeschraubt werden. Bei anderen Sicherungen liegt der Bleidraht, wie es z. B. die Fig. 144[1]) zeigt, in einem Glasrohre,

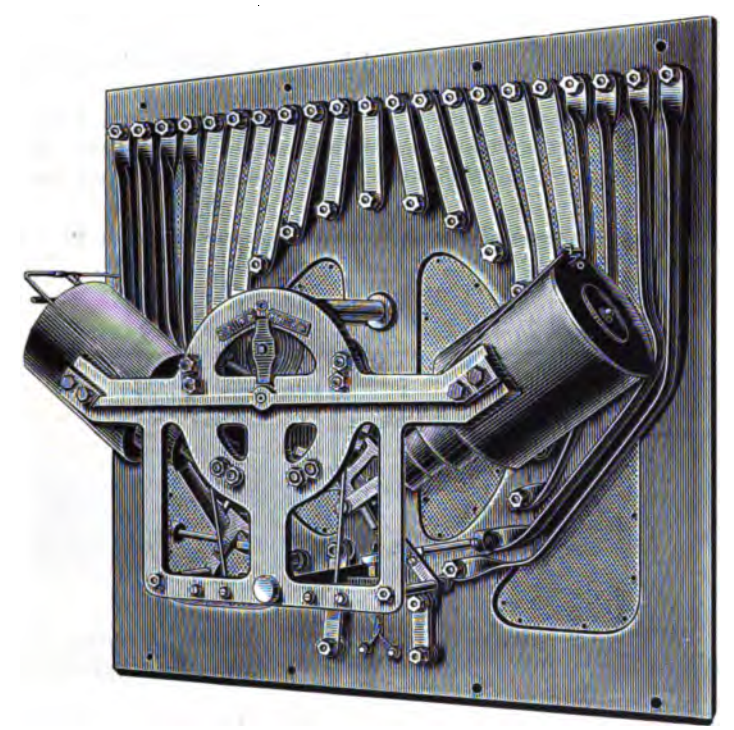


Fig. 143. Grosser Doppelselbstzellenschalter der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W. Hinteransicht.

dessen Enden mit Messinghütchen versehen sind, welche den Kontakt herstellen.

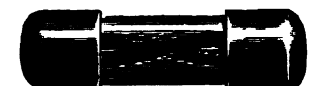
Seltener bedient man sich Vorrichtungen, bei denen der Stromweg durch eine mechanische Einrichtung unterbrochen wird. Um z. B. eine solche bei Ueberschreitung der normalen Stromstärke in Tätigkeit zu setzen, ist in die Leitung ein Elektromagnet eingeschaltet, der einen Anker anzieht. Bei normaler Stromstärke ist diese Anziehung nicht groß genug, um den Anker in Bewegung zu setzen, bei Ueberstrom hingegen bewegt sich der Anker gegen die Pole des Magneten, wodurch ein Mechanismus gelöst wird, welcher die Unterbrechung des Stromweges bewirkt.

In elektrochemischen Laboratorien arbeitet man in der Regel mit

---

[1]) Aus Wilke, Elektrizität.

Gleichstrom, welcher in den verschiedensten Graduierungen gebraucht wird. Die bequemsten Stromquellen dafür sind Akkumulatoren, die, je nach der Schaltung, Ströme von beliebiger Stärke zur Verfügung stellen. Im zweiten Teile dieses Buches sind unter „Analyse"


Fig. 144. Bleisicherung.

derartige in Betrieb befindliche und bewährte Anlagen beschrieben und abgebildet.

An dieser Stelle soll noch eine für elektrochemische Laboratorien ersonnene Schaltungsanlage von Artur Wilke[1]) kurz beschrieben werden, welche sich durch ihre Uebersichtlichkeit zum prak-

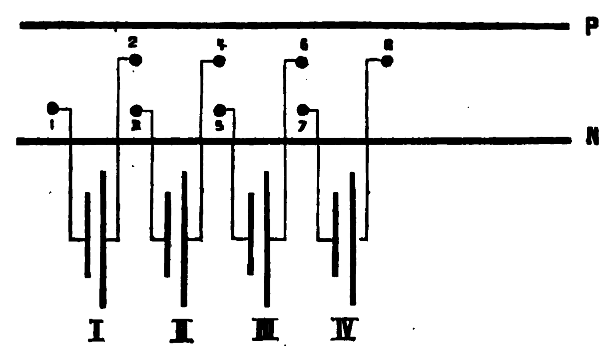


Fig. 145. Batterie mit Kontakten.

tischen Gebrauche namentlich in Unterrichtslaboratorien, in denen eine jederzeitige, schnelle Kontrolle der Praktikanten möglich sein muß, eignet.

Das Prinzip ist folgendes: Es seien (Fig. 145) I—IV vier Elemente;

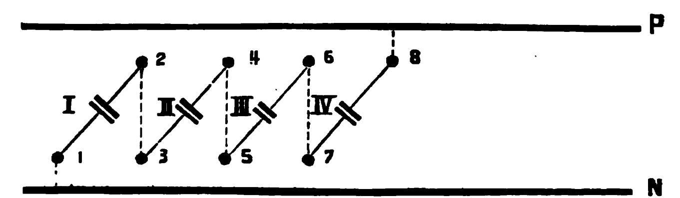


Fig. 146. Schaltung der Zellen in eine Reihe.

die Pole jedes einzelnen Elementes sind mit Kontakten verbunden, welche in der Figur mit 1 bis 8 bezeichnet sind; die Kontakte mit ungeraden Nummern sind für die negativen Pole, die anderen für die positiven bestimmt. Die Reihe der oberen Kontakte ist derart ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 317.

schoben, daß Kontakt 2, der zu Element I gehört, senkrecht über Kontakt 3 liegt, der mit dem negativen Pole von II verbunden ist, u. s. w. für die anderen Elemente.

Zwei Leitungsschienen P und N liegen parallel zu den beiden Reihen und schließen dieselben ein.

Um die Darstellung übersichtlicher zu machen, sind die Elemente nicht außerhalb der Leitungslinien gezeichnet, sondern als kleine

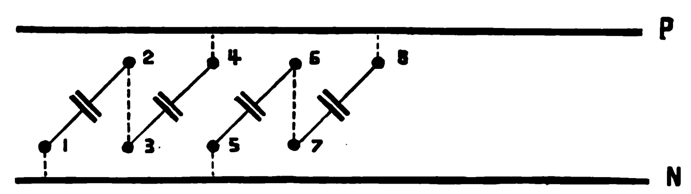


Fig. 147. Schaltung in zwei Reihen.

Doppelstriche in die Verbindungslinien, welche von Kontakt 1 nach 2, von 3 nach 4 u. s. w. gehen (Fig. 146). *Um die aufeinander folgenden Zellen in Reihen zu schalten*, hat man nur nötig, die *übereinander* liegenden Kontaktstücke in der Reihenfolge der

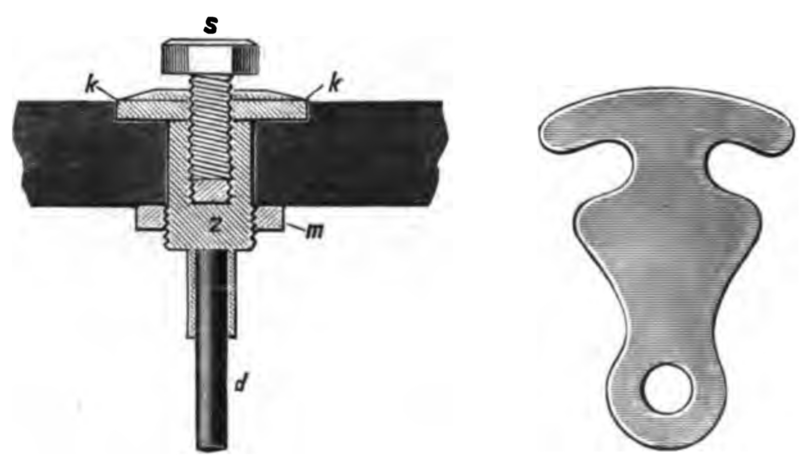


Fig. 148. Polkontakt.

Fig. 149. Verbindungsstück der Polkontakte.

Zahlen miteinander zu verbinden; um eine derartige Reihe parallel an die Schienen zu legen, verbindet man den ersten und letzten Kontakt mit N bezw. P.

Will man eine solche Reihe in zwei gleiche Gruppen brechen und jede derselben parallel an die Leitungsschienen legen, so hebt man die Verbindung zwischen den mittelsten Kontakten — also 4 und 5 — auf und legt jeden derselben an die ihm zunächst liegende Schiene, also 4 an P und 5 an N (Fig. 147).

Die beiden Reihen der Kontakte und die zwei Sammelschienen sind auf einem langen, schmalen Brette montiert. Das letztere muß,

damit es sich nicht verziehen kann, dreifach geleimt sein; es wird an der Wand befestigt.

Die Uebereinanderschaltung sämtlicher Kontakte in zwei fortlaufenden Reihen ergibt allerdings eine etwas unbequeme Länge des

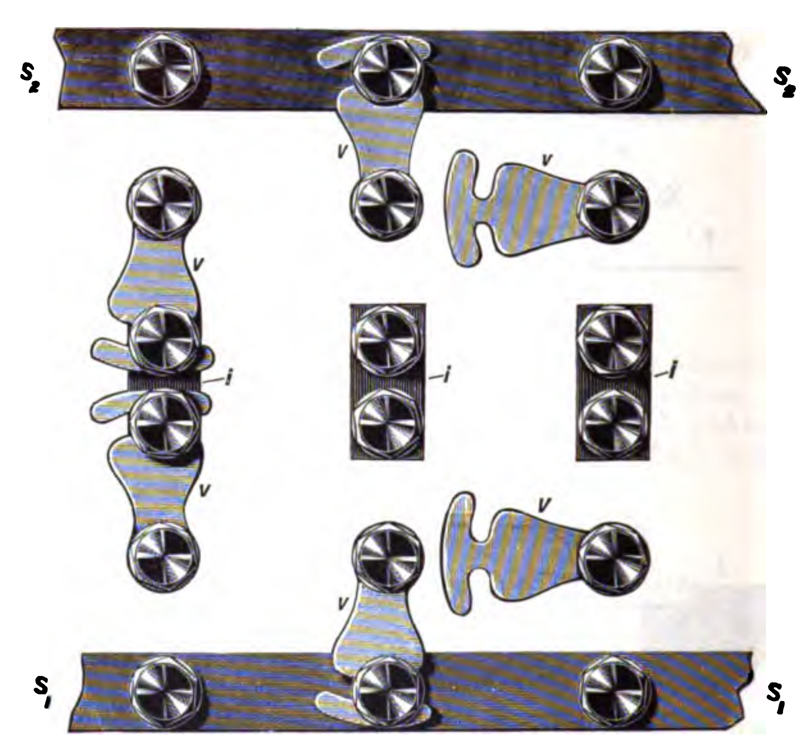


Fig. 150. Ein- und Ausschaltung von Elementen.

Brettes; bei n Elementen ca. 6,5 n cm, also bei 60 Elementen rund 4 m; indessen gewinnt dadurch die Uebersichtlichkeit.

Der einzelne Polkontakt ist in folgender Weise gestaltet. Durch das Brett ist ein Zapfen z aus Messing (Fig. 148) gesteckt, dessen

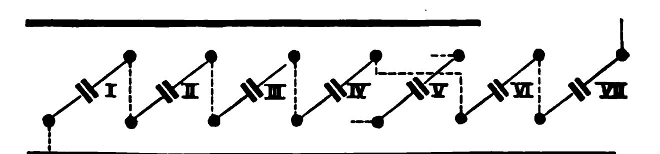


Fig. 151. Ausschaltung eines Elementes innerhalb einer Reihe.

flacher Kopf k bis auf einen ca. 1 mm hervorstehenden Teil in das Brett eingelassen ist. Der untere Teil des Zapfens trägt ein kurzes Gewinde, auf welches die flache Mutter m geschraubt ist; dieselbe dient zur besseren Befestigung des Zapfens, der an seinem Kopfe mit Holzschrauben befestigt ist. Das untere hervorragende Ende des

Zapfens hat eine ca. 12 bis 15 mm tiefe Bohrung, in welche ein Kupferdraht d eingesteckt und verlötet ist. Von oben her ist der Zapfen auf ca. 20 mm angebohrt, und in die Bohrung ist ein Gewinde eingeschnitten, in welches die Kopfschraube s eingeschraubt wird.

Als bewegliche Verbindung dient ein aus etwa 2 mm starkem Kupferblech gefertigtes T-Stück mit zwei Ausschnitten (Fig. 149); dasselbe steckt mit seinem zentralen Loche auf der Spindel der Kopfschraube s (Fig. 148).

Zwischen je zwei übereinander stehenden Kontakten liegt ein in das Brett eingelassenes Messingstück i (Fig. 150) mit zwei Kopfschrauben; durch dasselbe und das T-Stück v wird der Kontakt hergestellt, so daß man die Ausschaltung eines Elementes in Reihe oder parallel in einfacher Weise durch Umlegen der Verbindungsstücke bewirken kann, was Fig. 150 in verschiedenen, keiner Erläuterung bedürfenden Variationen zeigt.

Es hat so keine Schwierigkeit, ein einzelnes Element, welches nicht innerhalb einer Reihe steht, aus der Verbindung ganz auszulassen, was geboten sein kann, wenn die für die nötige Spannung erforderliche Gruppenbildung es verlangt. In letzterem Falle steht das Element als Zusatzzelle bei sinkender Spannung zur Verfügung.



Fig. 152. Kontaktverbindungsstück.

Unbequemer wird die Auslassung eines Elementes innerhalb einer Reihe, wenn z. B. die Elemente I bis VII (Fig. 151) zu einer Reihe geschaltet werden sollen, Zelle V aber ausgelassen werden soll, dann muß man IV und VI durch ein Verbindungsstück, wie es Fig. 152 zeigt, in der angedeuteten Weise überbrücken; Fig. 153 gibt die Anordnung, durch welche mehrere Zellen übersprungen werden.

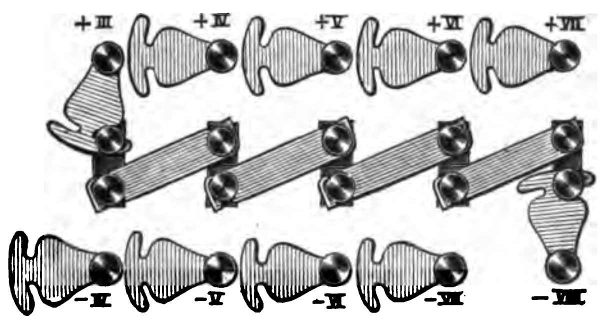


Fig. 153. Ausschaltung mehrerer Zellen.

In der Praxis wird man sich natürlich nicht der vier für Nachbarverbindungen bestimmten kurzen Verbinder bedienen, sondern einen entsprechend langen Verbindungsstreifen verwenden, um die Zahl der Verschraubungen und den Verbindungswiderstand zu vermindern.

Sollen der Raumersparnis wegen die Schalter nicht in einer, sondern in mehreren Reihen angeordnet werden, so wird man zu verfahren haben, wie es Fig. 154 für 2 $\times$ 4 Elemente darstellt. Das Ver-

bindungsstück von Kontakt 8, welches mit dem positiven Pole von Element IV verbunden ist, kann nach der Schiene oder nach dem mittleren festen Kontaktstück gelegt werden. Von diesem letzteren aus führt eine Verbindungsleitung nach dem ersten Kontaktstücke der unteren Reihe; mit diesem kann nun das Verbindungsstück für den negativen Kontakt von Element V verbunden werden, wie es die Abbildung veranschaulicht.

Die Uebersichtlichkeit der Verbindungen leidet allerdings durch die Teilung in übereinander stehenden Gruppen nicht unerheblich; immerhin kann eine solche Teilung insofern von Vorteil werden, als sie

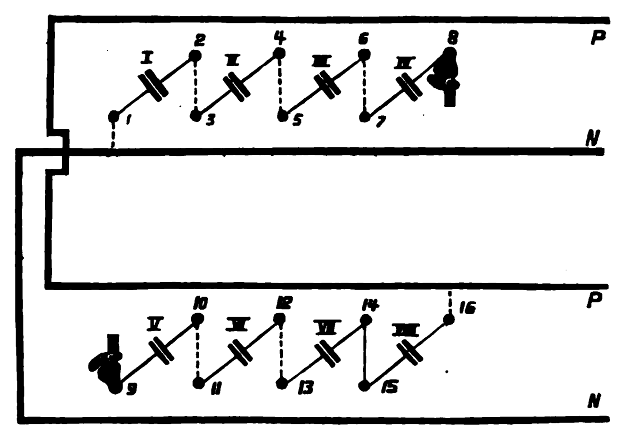


Fig. 154 Anordnung der Schalter in zwei Reihen.

es gestattet, die Gesamtbatterie in Teilbatterien zu zerlegen, welche unabhängig voneinander gebraucht werden können, so daß z. B. mehrere Praktikanten mit verschiedenen Spannungen arbeiten können. Selbstverständlich sind in diesem Falle die Verbindungen der Schienen P und N lösbar zu machen.

Bezüglich der Verbindungen der einzelnen, beweglichen Kontaktstücke mit den zugehörigen Zellen sei noch erwähnt, daß der Kupferdraht d (Fig. 148) an eine an der Vorderseite des Schaltbrettes angebrachte Klemme führt, und diese nun durch eine Leitung mit dem zugehörigen Zellenpole verbunden wird. Es hat dies den Zweck, alle lösbaren Verbindungsteile auf die Vorderseite des Brettes zu bringen, so daß das letztere unmittelbar an der Wand befestigt werden kann; nach der Befestigung werden dann die Elementleitungen mit den zugehörigen Klemmen, die man sich am oberen Rande des Brettes in einer Reihe zu denken hat, durch Verschraubung oder durch Verlötung verbunden.

II. Teil.

Angewandte Elektrochemie.



Geschichtlicher Ueberblick.

In einer Zeit, da Wissenschaft und Praxis auf allen Arbeitsgebieten der Chemie den Einfluß und die Anwendungsfähigkeit des elektrischen Stromes studieren, da der Baum der Elektrochemie sich mehr und mehr verzweigt und seine kraftstrotzenden Blüten herrliche Früchte verheißen, stellt sich naturgemäß der Wunsch ein, den Schleier, der die Vergangenheit verhüllt, wieder einmal zu lüften und dem fragenden Geiste einen Einblick zu gewähren in Denk- und Arbeitsweise vergangener Zeiten. Anfang und Ende des 19. Jahrhunderts waren gleich in dem Enthusiasmus für die Wunder, die der elektrische Strom geschaffen hat, schafft und — schaffen wird. Die Elektrochemie erfreut sich heute einer gedeihlichen Entwicklung; ihr eine glänzende Zukunft zu prophezeien, haben wir größeres Recht als die früheren Generationen; aber dazu hat uns auch nur die stille, zielbewußte Forscherarbeit eines Jahrhunderts mit ihren Erfolgen in der Erkenntnis und Ausnutzung der Naturgesetze geführt. Mit ihrer Hilfe können wir die Entdeckungen früherer Zeiten, die Ideen, welche namentlich zu Anfang des 19. Jahrhunderts bedeutende Geister bewegten, verwerten und ausnutzen; können wir den Anregungen, welche sich reichlich in der Fachliteratur finden, folgen und dieselben mit Nutzen verwenden.

So sollen denn hier in kurzen Zügen die Hauptmomente in der Entwicklung der angewandten Elektrochemie dargestellt werden.

Der Brief, (s. S. 1), in welchem Volta dem Präsidenten der Royal Society in London, Banks, mit großer Umständlichkeit die Konstruktion und die Eigenschaften seiner Säule mitteilte, erregte das größte Interesse, welches sich darin betätigte, daß die Physiker sofort mit derselben zu experimentieren begannen. Nicholson, welcher im Jahre 1800 in seinem Journal über die von ihm mit der Säule gesammelten Erfahrungen berichtet, konstatiert, daß der Galvanismus zweifellos ein elektrisches Phänomen ist, und sagt dann: „Ich muß mich indes wundern, daß Volta unter den zahlreichen Beobachtungen, die sein Aufsatz enthält, auf die chemischen Erscheinungen des Galvanismus, auf die Fabbroni so stark insistiert, besonders auf die so schnelle Oxydation des Zinks gar keine Rücksicht genommen hat.“

„Bald nach dem Anfang dieser Versuche bemerkte Carlisle, daß, als ein Tropfen Wasser auf die obere Platte gebracht war, um der Berührung gewisser zu sein, um den berührenden Draht herum Gas entbunden wurde, welches, so wenig dessen auch war, mir doch wie Wasserstoffgas zu riechen schien, wenn der verbindende Draht von Stahl war. Diese und andere Tatsachen bewogen uns am 2. Mai, den galvanischen oder elektrischen Strom durch zwei Messingdrähte zu führen, welche sich in einer mit zwei Korkstöpseln verschlossenen, ½ Zoll weiten Glasröhre voll frischen Flußwassers, 1¾ Zoll voneinander endigten. Der eine Draht dieses Ausladers wurde mit der oberen, der andere mit der unteren Platte einer aus 36 halben Kronenstücken und ebensovielen Zink- und Pappscheiben zusammengesetzten Säule in Berührung gesetzt. Sogleich erhob sich in der Röhre aus der Spitze des unteren, mit dem Silber verbundenen Drahtes ein feiner Strom kleiner Luftblasen, und die darüberstehende Spitze des oberen Drahtes fing an anzulaufen und wurde zuerst dunkelorange, dann schwarz. Als wir die Röhre umkehrten, stieg das Gas aus der anderen Spitze, die nun die untere mit dem Silber verbundene war, während die erstere ebenfalls anlief und schwarz wurde . . . Das ganze während der dritthalb Stunden entbundene Gas betrug $^2/_{30}$ Kubikzoll; gemischt mit einer gleichen Menge atmosphärischer Luft, explodierte es bei der Annäherung eines brennenden, gewichsten Fadens . . . Gleich beim ersten Erscheinen des Wasserstoffgases hatten wir eine Zersetzung des Wassers in diesem Versuche erwartet; daß sich aber der Wasserstoff stets nur an dem Ende des einen Drahtes entwickelte, während sich das Oxygen mit dem anderen verband, das beinahe 2 Zoll von jenem abstand, überraschte uns nicht wenig. Diese neue Erscheinung ist uns noch unerklärbar und scheint auf irgend ein allgemeines Gesetz der Wirkungsweise der Elektrizität in chemischen Operationen hinzuweisen."

Ritter in Jena hatte bereits vor Nicholson und Carlisle[1]) die Beobachtung gemacht, daß Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt wird.

In der Folge wurde dieses Experiment wohl von allen studiert, welche sich mit den Wirkungen des galvanischen Stromes beschäftigten; Nicholson, dann Pfaff[2]), Cruikshank[3]), Klingert[4]), Simon[5]), Davy[6]) u. a. konstruierten Apparate, um die Bestandteile des Wassers, den Wasserstoff und den Sauerstoff, getrennt aufzufangen und aus dem Verhältnisse der beiden Gasvolumina die Zusammensetzung des Wassers zu ermitteln.

Gleich die ersten Versuche Nicholsons und Carlisles (l. c.) brachten eine Frage in Fluß, die längere Zeit die Gemüter heftig erregte: „Den 6. Mai 1800 wiederholte Carlisle den Versuch mit kupfernen Drähten und Lackmustinktur. Der mit der Zinkplatte verbundene,

---

[1]) E. Hoppe, Zur Geschichte des Voltaschen Spannungsgesetzes. Elektrotechn. Zeitschr. 9, p. 36.

[2]) Gilberts Ann. Phys. 7, p. 363.

[3]) Nichols. J. nat. philos. 4, p. 254; Gilberts Ann. 7, p. 91.

[4]) Gilberts Ann. 7, p. 349.

[5]) Daselbst 8, p. 22, 37.

[6]) Nichols. J. nat. philos. 4, p. 275, 326; Gilberts Ann. 7, p. 114, s. a. Ritter. Gilberts Ann. 9, p. 277.

sich oxydierende Draht färbte in ungefähr 10 Minuten die Lackmustinktur, soweit er reichte, rot, indes das übrige blau blieb; ein Beweis, daß entweder eine Säure erzeugt wurde, oder daß ein Teil des Oxygens sich mit der Lackmustinktur verband und dabei die Wirkung einer Säure hervorbrachte."

Diese Versuche wurden alsbald von Cruikshank[1]) nachgemacht, und die Resultate bestätigt gefunden mit der Erweiterung, daß die Lackmustinktur an dem anderen Pole intensiver blau und ihr schwacher Purpurschein gänzlich zerstört wurde. Auch andere Pflanzenfarbstoffe wurden statt der Lackmustinktur zugezogen, und sie erfuhren ähnliche Veränderungen.

Es spitzte sich nun die Frage daraufhin zu, ob der elektrische Strom aus Wasser Säure und Alkali zu erzeugen im stande wäre.

Die zur Lösung des Problems angestellten Versuche lieferten recht verschiedene Resultate; viele entdeckten nach der Elektrolyse des Wassers Salzsäure[2]), Salpetersäure[3]) und Ammoniak[4]), und zwar mitunter in recht erheblichen Mengen[5]); aber es erhoben sich auch gleichzeitig zweifelnde Stimmen: so behauptet Parrot[6]), Säure entstehe nur, wenn Muskelfleisch zur Verbindung der Wasserportionen gebraucht werde, und Simon stellt fest, daß bei Anwendung von Gold- und Platindrähten keine Spur Säure und Alkali aus reinem Wasser gebildet werde, wohl aber, wenn in demselben auch nur ein Atom von vegetabilischen oder animalischen Stoffen sich befindet[7]).

Ebenso behaupten mit größter Bestimmtheit Bucholz[8]), Erman[9]), Gruner[10]) u. a., daß ganz reines Wasser keine Spur von Säure und Alkali gebe, daß ihre Entstehung entweder darauf zurückzuführen sei, daß irgend eine Membran tierischen oder pflanzlichen Ursprunges zur Verwendung komme[9]), oder daß sie von außen in das Wasser gelangen[11]).

In exakter Weise wurde die Frage endgültig entschieden durch Davy[12]).

Davy wiederholte die Experimente, und zwar mit destilliertem Wasser — er erhielt in der Tat Säure und Alkali. Doch gab er sich damit nicht zufrieden. Er verwandte zur weiteren Prüfung der Frage, ob die Einwirkung des galvanischen Stromes eine Verwandlung des Wassers in saure und alkalische Körper bedinge, zur galvanischen Wasserzersetzung Zellen von verschiedenem Material: Glas und Achat; zwar beobachtet er dabei stets Säure und Alkali, aber Menge und Natur derselben wechseln; so kommt er zu der Ansicht, daß keine

---

[1]) Nichols. J. nat. philos. 4, p. 187.
[2]) Brugnatelli, J. de Phys. 62, p. 298.
[3]) Böckmann, Gilberts Ann. 7, p. 245, 263. — Pfaff, Gilberts Ann. 7, p. 519.
[4]) Cruikshank, Nichols. J. nat. philos. 4, p. 254.
[5]) Desormes, Ann. de Chim. 37, p. 284; Gilberts Ann. 9, p. 28.
[6]) Gilberts Ann. 12, p. 64.
[7]) Gilberts Ann. 9, p. 386; 14, p. 235; 28, p. 327.
[8]) Bucholz, Gilberts Ann. 9, p. 451.
[9]) Erman, Gilberts Ann. 22, p. 220.
[10]) Gruner, Gilberts Ann. 24, p. 85.
[11]) Wilkinson, Nichols. J. nat. philos. 14, p. 342; Gilberts Ann. 24, p. 98.
[12]) Davy, Bakerian Lecture in The Royal Society in London, November 20th 1806; Gilberts Ann. 28, p. 1 ff., 161 ff.

Verwandlung des Wassers, sondern eine Zersetzung von Bestandteilen seiner Zellen bei der Bildung jener sauren und basischen Körper stattgefunden hat. Nun verwendet er Zellen aus reinem Golde und findet wiederum Säure und Alkali, die er als Salpetersäure und Ammoniak erkennt, deren Bildung er auf den im Wasser gelösten Stickstoff zurückführt. Um diese Annahme zu beweisen, zersetzt er Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre im geschlossenen Raume und siehe — weder Säure noch Alkali treten auf. Eine Umwandlung des Wassers in Base und Säure tritt nicht ein, es wird vielmehr glatt in H und O zerlegt.

Bevor wir Davy auf seiner glänzenden Entdeckerlaufbahn, die in diesen Versuchen ihren Anfang hat, folgen, möge die im nahen Zusammenhange mit der „Wasserfrage" stehende Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers kurz ihre Erledigung finden.

Sobald man begonnen hatte, die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes zu studieren, mußte man schnell zu der Erkenntnis gelangen, daß die verschiedenen Körper den elektrischen Strom verschieden gut zu leiten vermögen; schon Volta machte eine Einteilung in Leiter erster Klasse und Leiter zweiter Klasse (s. I. Teil); so fand man nach und nach, daß Säuren, flüssige Alkalien, Erden, Salze und Metallauflösungen gut leiten [1]), daß Wasser aber den Strom um so schlechter leitet, je reiner es ist [2]) [3]), und daß dasselbe durch Zusatz von Salzen oder Säuren sein Leitungsvermögen erhöht [3]). Erst viel später aber erkannte man, was Davy vermutete, ohne es beweisen zu können [4]), nämlich daß reines Wasser den elektrischen Strom kaum leitet [5]), was von Kohlrausch erst vor kurzem [6]) in exakter Weise endgültig erwiesen ist.

Doch kehren wir zu Davy zurück!

Nach der endgültigen Erledigung der „großen Wasserfrage" ging er sofort zur Anwendung der beobachteten Erscheinungen auf andere Probleme über und wies zunächst auf diesem Wege nach, daß viele bis dahin als „unlöslich" angesehene Stoffe tatsächlich löslich sind, denn ihre Bestandteile gehen ebenso an die Poldrähte wie die löslicher Stoffe. So erhielt er bei Verwendung von Gefäßen aus Gips: Kalk und Schwefelsäure; mit solchen aus Cölestin: Strontian und Schwefelsäure; und ebenso wies er die Zersetzung von Flußspat, Baryumsulfat, verschiedenen Gesteinen wie Basalt, einem Zeolith, Lepidolith, Lava und Glas nach. Daß lösliche Salze auf gleiche Weise zerlegt werden, war schon früher von Cruikshank (l. c.), sowie Berzelius und Hisinger [7]) nachgewiesen worden. Davy überzeugte sich, daß man die Zerlegung ganz vollständig machen konnte, so daß aus einer Lösung von schwefelsaurem Kali einerseits eine reine Kalilösung erhalten wurde, die nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum keine Trübung gab, anderseits reine Schwefelsäure, die ohne Rückstand flüchtig war [8]).

[1]) Cf. Ritter, Gilberts Ann. **9**, p. 295.
[2]) Biot, Gilberts Ann. **10**, p. 35.
[3]) Erman, Gilberts Ann. **10**, p. 2. — Volta, Gilberts Ann. **12**, p. 511 ff.
[4]) Nichols. J. nat. philos. 1802, p. 135; Gilberts Ann. **12**, p. 354.
[5]) Bourgoin, Bull. soc. chim. II, **12**, p. 433.
[6]) Kohlrausch, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1894, Nr. **16**, p. 295
[7]) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie utgifne af W. Hisinger och J. Berzelius, Stockholm 1806; Gilberts Ann. **27**, p. 269.
[8]) Ann. d. Chimie **39**, p. 203 u. **51**, p. 172; Gilberts Ann. **28**, p. 17 ff.

Auf diese Weise stellte sich heraus, daß die Bestandteile der Salze längs des Stromes oder ihm entgegengesetzt fortgeführt werden. Die Metalle und die Metalloxyde werden dabei wie die Alkalien an die negative Metallfläche hinübergeleitet und dort angesammelt.

Ein Jahr später berichtet Davy über eine Entdeckung[1]), welche das unerhörteste Aufsehen machte. Es war ihm gelungen, die bis dahin für Elemente gehaltenen Alkalien zu zerlegen. Es ist höchst fesselnd, dem eigenen Berichte Davys zu folgen; er sagt zunächst, daß er die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die feuerbeständigen Alkalien in ihren wässerigen, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Auflösungen studiert habe, ohne eine Zerlegung derselben herbeiführen zu können. Dann fährt er fort: „Die Gegenwart des Wassers schien hier die Zersetzung der Alkalien zu verhindern. Ich schmolz daher zu meinen ferneren Versuchen Kali durch Hitze, indem ich es auf einen Löffel von Platin legte, und aus einem Gasometer Sauerstoff durch die Flamme einer Weingeistlampe blasen ließ. Während das Kali auf diese Weise einige Minuten lang in heftiger Rotglühhitze und in dem Zustande vollkommener Flüssigkeit erhalten wurde, setzte ich den Löffel mit dem positiven und das Kali selbst durch einen Platindraht mit dem negativen Ende des stark geladenen Trogapparates aus 100 Plattenpaaren, jedes 6 Zoll im Quadrat, in leitende Verbindung. Bei dieser Anordnung zeigten sich mehrere glänzende Phänomene. Das Kali war nun in hohem Grade leitend, und solange die Verbindung dauerte, sah man an dem negativen Drahte ein sehr lebhaftes Licht und im Berührungspunkte eine Flammensäule, welche von einem sich hier entbindenden verbrennlichen Körper herzurühren schien."

„Als ich die Ordnung änderte und den negativen Draht mit dem Platinlöffel, den positiven mit dem Platindraht, der das Kali berührte, verband, erschien an der Spitze dieses letzteren ein lebhaftes und bleibendes Licht; um dasselbe ließ sich nichts wahrnehmen, was einem Verbrennen geglichen hätte, dagegen sah man durch das Kali Gasbläschen aufsteigen, die sich an der Atmosphäre eines nach dem anderen entzündeten."

„Das Platin wurde, wie zu erwarten war, stark angegriffen, und zwar im höchsten Grade, wenn es sich an der negativen Seite befand."

„Das Kali schien in diesem Versuche vollkommen trocken zu sein, und es ließ sich daher annehmen, daß der verbrennliche Körper, welcher während der Einwirkung der Elektrizität auf das fließende Kali am negativen Drahte sich zu bilden schien, durch Zersetzung des Kali entstehe. Der Rückstand des Kali war unverändert; zwar entdeckte ich darin eine Anzahl metallischer Teilchen von dunkelgrauer Farbe, doch zeigte sich in der Folge, daß sie vom Platin herrührten. Ich versuchte es auf verschiedene Arten, diesen verbrennlichen Körper aufzufangen, jedoch umsonst. Das gelang mir erst, als ich die Elektrizität zugleich als Schmelzungs- und Zersetzungsmittel auf das Kali wirken ließ."

„Kali, das man durch Glühen vollständig getrocknet hat, ist zwar ein Nichtleiter der Elektrizität, es wird aber schon leitend durch sehr wenig Feuchtigkeit, welche die feste Aggregation desselben nicht

---

[1]) Philos. Trans. 1808, p. 1.

merklich ändert; und in diesem Zustande wird es durch eine etwas energische Einwirkung geschmolzen und zersetzt."

„Ich nahm ein kleines Stück reines Kali, ließ es einige Sekunden lang mit der Atmosphäre in Berührung, wodurch es an der Oberfläche leitend wurde, legte es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Ende einer in ihrer größten Wirksamkeit befindlichen Batterie von 250 6- und 4zölligen Plattenpaaren verbunden war und berührte die Oberfläche des Kali mit dem + Platindrahte. Der ganze Apparat stand an freier Luft. Sogleich zeigte sich eine sehr lebhafte Wirkung. Das Kali begann an den beiden Punkten, an denen es elektrosiert wurde, zu schmelzen. An der oberen Oberfläche sah man ein heftiges Aufbrausen; an der unteren oder negativen war kein Entbinden einer elastischen Flüssigkeit wahrzunehmen, ich entdeckte aber kleine Kügelchen, die einen sehr lebhaften Metallglanz hatten und völlig wie Quecksilber aussahen. Einige verbrannten in dem Augenblick, in welchem sie gebildet wurden, mit Explosion und lebhafter Flamme; andere blieben bestehen, liefen aber an und bedeckten sich zuletzt mit einer weißen Rinde, die sich an der Oberfläche bildete."

„Eine Menge von Versuchen bewiesen mir, daß diese Kügelchen die Substanz waren, nach der ich suchte: ein verbrennlicher Körper eigentümlicher Art und die Basis des Kali . . ."

„Natron gab ähnliche Resultate wie das Kali, wenn man es auf dieselbe Weise behandelte; die Zersetzung erforderte aber entweder eine intensivere Einwirkung der Trogapparate, oder die Stücke mußten kleiner und dünner sein . . ."

„Die aus dem Kali erzeugte Substanz blieb in der Temperatur, welche die Atmosphäre im Augenblick ihrer Erzeugung hatte, flüssig. Die Substanz aus dem Natron war flüssig bei der Temperatur, die sie, während sie sich bildete, von dem Alkali erhalten hatte, wurde aber im Erkalten fest und nahm die Farbe und den Glanz des Silbers an."

„Als ich eine sehr kräftige Batterie von 250 Plattenpaaren zur Zersetzung des Natrons anwendete, verbrannten die Kügelchen oft in dem Augenblicke, in welchem sie entstanden; manchmal explodierten sie heftig und teilten sich in kleinere Kügelchen, die brennend mit großer Schnelligkeit durch die Luft flogen; dieses unaufhörliche Feuersprühen ist ein sehr schönes Schauspiel."

Es war mehr als ein schönes Schauspiel, es war eine gewaltige Entdeckung, an deren Wiege wir stehen. Davy erkannte ihre Tragweite: die Alkalien waren gespalten. Er überzeugte sich von der Richtigkeit dieser Ansicht dadurch, daß er einmal den Versuch in geschlossenen Glasröhren wiederholte: er erhielt am negativen Pole die neuen Substanzen, am positiven reinsten Sauerstoff. Zum anderen erhitzte er die neuen Körper in in geschlossenem Gefäße befindlichem reinem Sauerstoff und gewann Kali bezw. Natron.

„Sind die Basen des Kali und des Natron für Metalle zu nehmen?" so fragt Davy. „Die meisten Chemiker, denen diese Frage vorgelegt wurde, antworteten darauf mit ja. Diese Körper haben die Undurchsichtigkeit, den Glanz und die Dehnbarkeit der Metalle, sind ebenso gute Wärmeleiter und elektrische Leiter als die Metalle und gleichen ihnen durch ihre große Fähigkeit zu chemischen Verbindungen. Ihr sehr geringes spezifisches Gewicht scheint mir kein hinreichender

Grund zu sein, um aus ihnen eine eigene Klasse von Körpern zu machen" u. s. w.

So tauft er die neuen Elemente Potassium und Sodium, weil sie aus Pottasche und Soda entstanden.

Indem er die Wahl gerade dieser Namen, die zu keinem Irrtum Veranlassung geben könnten, erörtert, kommt er zu folgendem charakteristischen Satze: „Die aus der Theorie entlehnten Namen können nicht sorgfältig genug vermieden werden, da die elektrisch-chemischen Erscheinungen, deren wir täglich mehrere finden, es klar vor Augen stellen, daß die Zeit noch fern ist, da sich die chemischen Tatsachen vollständig werden verallgemeinern lassen. Zwar habe ich bei Erklärung der Resultate der hier detaillierten Versuche durchgehends die antiphlogistische Hypothese angenommen; doch hat daran das Gefühl der Schönheit und Präzision derselben mehr teil, als die Ueberzeugung von ihrer unveränderlichen Dauer und ihrer Wahrheit. Durch die Entdeckungen, welche man über die Wirkungen der Gasarten gemacht hat, ist Stahls Hypothese gestürzt worden. Sehr leicht könnte eine genauere Kenntnis der ätherischen Substanzen und ihrer Wirkungen der scharfsinnigen und um vieles verfeinerten Theorie Lavoisiers ein ähnliches Schicksal bereiten . . ."

Glänzend hatte sich die Elektrochemie eingeführt. Ein Jubel ohnegleichen erfüllte die wissenschaftliche Welt. Jetzt hatte man die Kraft, die chemischen Verbindungen in ihre wahren Elemente [1]) zu zerlegen, die ähnliche, bewundernswürdige Eigenschaften haben mußten wie Kalium und Natrium; jetzt glaubte man, in den galvanischen Strömen die chemische Affinität zu beliebigem Gebrauch in Händen zu haben. Jetzt gab es nur noch eine Wissenschaft: die Elektrochemie [2]).

Und allerorten wurde gearbeitet, überall wurden Davys Versuche nachgemacht, überall erregte ihr Gelingen begeisterte Bewunderung.

Was sollte die galvanische Säule nicht alles können; man dachte sich die Pole der Erde wie die Pole der Voltaschen Säule; man untersuchte die Leute, die mit der Wünschelrute Wunder taten, auf galvanische Begabung und fand sie natürlich; man heilte taubstumm geborene Leute in Massen durch mehrmalige galvanische Sitzungen — kurz, der Enthusiasmus, den Davys Entdeckungen erregten, war derart, daß er auch sonst ernst denkenden Forschern die Ruhe zur kritischen Beobachtung raubte, so daß sie sahen, was ihre erhitzte Phantasie ihnen vorspiegelte.

Die überraschenden Erfolge Davys verdunkelten durch ihren Glanz die Resultate, welche andere Forscher auf elektrochemischem Gebiete erzielten, und doch war auch bei letzteren manches wohl bemerkenswert.

Von verschiedenen Seiten wurde beobachtet, daß bei der Wasserzersetzung die aus den verschiedensten Metallen hergestellten Elektroden angegriffen werden und Veränderungen erfahren. Schon Nicholson und Carlisle (l. c.) sahen bei ihren ersten Versuchen die positive Messingelektrode sich oxydieren; bei der Anwendung von Silberdrähten wurde der positive Draht oxydiert, während sich am negativen schwarze

[1]) Davy, Gilberts Ann. 28, p. 198.

[2]) S. Elektrochem. Theorie von Berzelius, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. 6 u. Avogadro, Gilberts Ann. 46, p. 248.

Silberdendriten ausschieden und die Wasserstoffentwicklung aufhörte[1]); bei lange fortgesetzter Wirkung schwacher Ströme kristallisierte dabei Silber, Zinn und Eisen ausgezeichnet, während bei stärkeren Strömen schwammige Abscheidungen[2])[3]) beobachtet wurden. Nach Priestley[4]) werden an der Sauerstoffseite alle Metalle außer Platin aufgelöst. Er versuchte in seiner Auslegung der chemischen Wirkungen des galvanischen Stromes die Phlogistontheorie zu retten, während Brugnatelli (l. c.) die Annahme einer besonderen „elektrischen" Säure für notwendig erachtete.

Naheliegend war es, nun auch die Wirkungen des Stromes auf Lösungen von Metallsalzen zu studieren; schon 1801 stellte Cruikshank[5]) dabei fest, daß aus Metallauflösungen das Metall regulinisch niedergeschlagen wird, Untersuchungen, welche von Böckmann[6]), sowie von Berzelius und Hisinger (l. c.) auf viele, namentlich auch Alkalisalze, ausgedehnt wurden.

In rascher Folge lernt man auf diese Weise Silber[7]), Molybdän, Nickel, Kobalt, Eisen[8]), Quecksilber, Platin, Gold, Kupfer, Arsen[9]), Blei[10]), Zink[11]) aus ihren Lösungen abscheiden, sowie „überoxydiertes" Blei und Silber auf der positiven Elektrode[12]) niederschlagen, und bereits im Jahre 1801 schlägt Cruikshank (l. c.) die Anwendung des galvanischen Stromes in der Metallanalyse vor, allerdings ohne sonderliche Beachtung mit seinem Vorschlage zu finden; ähnlich erging es Davy, welcher 1806 die Benutzung des elektrischen Stromes zur Abscheidung von Säuren und Alkalien, „welche in den Mineralien chemisch gebunden, vereint oder einzeln vorhanden sind", sowie zur Erkennung der Natur der Salze in pflanzlichen und tierischen Stoffen empfahl[13]).

Im Anschluß an diese Arbeiten wurde die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Säuren studiert und dabei als bemerkenswerte Resultate erhalten, daß Salzsäure die positive Goldelektrode oxydiert, ohne daß sich dabei Gas abscheidet[14]), daß Schwefelsäure dabei Schwefel fallen läßt[15]) und schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird. Davy beobachtete, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure Wasserstoff und Sauerstoff entbunden wurden, während sich die Säure blau färbte, und daß das Gasgemisch, welches durch Zersetzung

---

[1]) Gruner, Gilberts Ann. (1801) 8, p. 218.
[2]) Brugnatelli, Ann. di Chimica 1800, 18, p. 136 ff.
[3]) Brugnatelli, Journ. de Phys. 62, p. 298; Gilberts Ann. 23, p. 194 ff.
[4]) Priestley, Nichols. Journ. nat. philos. 1802, 1, p. 198; Gilberts Ann. 12, p. 466.
[5]) Nichols. Journ. nat. philos. 4, p. 254.
[6]) Böckmann, Gilberts Ann. 8, p. 152.
[7]) Gruber, Gilberts Ann. 1801, 8, p. 222.
[8]) Gahn, Gilberts Ann. 14, p. 235.
[9]) Brugnatelli, Annali di Chimica 1803, 20, p. 143; Journ. de Chim. Phys. 5, p. 76; Gilberts Ann. 16, p. 94.
[10]) Cruikshank, l. c. — Ritter, Gilberts Ann. 23, p. 188; 25, p. 457.
[11]) Kidd, Nichols. Journ. nat. philos. 14, p. 134.
[12]) Ritter, Allgemein. Journ. der Chemie 3, p. 561; Gilberts Ann. 1806, 23, p. 187.
[13]) l. c. u. Gilberts Ann. 28, p. 194.
[14]) Gilberts Ann. 7, p. 125; 8, p. 154; 55, p. 471.
[15]) Simon, daselbst 8, p. 30.

von Salpetersäure erhalten wurde, durch den elektrischen Funken mit großer Heftigkeit detonierte, wobei als Rückstand Sauerstoff und etwas Stickstoff blieb [1]).

Die Entdeckung der „brennbaren Bestandteile" der feuerfesten Alkalien und Davys Bemerkungen über die noch aufzufindenden wahren Elemente veranlaßte naturgemäß, daß allerorten eifrig an diesen Problemen gearbeitet wurde. In hervorragender Weise tätig finden wir die schwedischen Naturforscher Berzelius und Pontin 1808 [2]).

Davy hatte bereits gefunden, daß das Kalium durch Quecksilber aufgelöst und damit amalgamiert wird, eine Beobachtung, die Berzelius und Pontin zunächst zur Darstellung des Kaliumamalgams anregte, welches sie in würfelförmigen Kristallen erhielten. Dann schritten sie weiter, um das in folgenden Worten angedeutete Programm zu vollführen: „Nachdem Davy mit der Analyse der feuerfesten Alkalien vorangegangen war, ließ sich eine mit diesen Alkalien analoge Zusammensetzung der alkalischen Erdarten schon im voraus vermuten. Wenn man aber in dem folgenden Versuche die bekannten Bestandteile des Ammoniaks an den negativen Pol zusammentreten und einen Metallkörper bilden sieht, wenn wir erzählen, wie wir ein Metall unter unseren Augen haben in einer Flüssigkeit entstehen sehen, deren Bestandteile gänzlich bekannt und ihrem Verhältnisse nach ziemlich genau bestimmt sind, so wird man vielleicht ein Wunder zu lesen meinen und unsere Glaubwürdigkeit bezweifeln, wie wir denn anfangs selbst unseren Sinnen nicht glauben wollten, bis wiederholte und vielfältig abgeänderte Versuche jeden Zweifel entfernten . . ." „Da wir bemerkt hatten, daß sich die metallische Basis des Kalis leichter absonderte, wenn die Verwandtschaft derselben zum Quecksilber ihre Ansammlung befördert, stellten wir unseren Versuch folgendermaßen an. Wir befestigten einen Platindraht in das Ende einer gläsernen Röhre durch Schmelzung, gossen 1/7 Zoll hoch destilliertes Quecksilber über denselben, füllten dann die Röhre mit kaustischem Ammoniak und leiteten einen Platindraht von dem positiven Ende der Säule hinein. In dem Augenblicke, da die Kette geschlossen wurde, entwickelte sich Gas am positiven Drahte, und die Oberfläche des Quecksilbers geriet in Bewegung ohne alle Merkmale einer Gasentwicklung. Hier setzte sich also irgend ein brennbarer Körper ab, der mit demjenigen Sauerstoff vereint gewesen war, welcher sich am positiven Pole losmachte. Nach einigen Minuten begann auch das Quecksilber eine Gasentwicklung, es wurde verdickt und bildete einen Kegel von zähfließendem Amalgam, aus welchem dunkle Vegetationen hervorschossen, die bald den Raum zwischen dem Drahte und dem Amalgame anfüllten. Im Augenblicke, als sich beide berührten und eine Leitung bildeten, wobei die Verteilung der Elektrizität in der Flüssigkeit aufhörte, oxydierte sich die neu entstandene Materie unter heftigem Zischen, bis beide wieder zu einer solchen Entfernung gelangt waren, daß dadurch die Leitung unterbrochen wurde. Ganz das nämliche trat ein, als einer von den Drähten, welche in die Röhre hinein-

---

[1]) Davy, Journ. Royal Inst. 1802; Nichols. Journ. nat. philos. 1802, p. 135; Gilb. Ann. 12, p. 356.

[2]) Economiska Annaler, utgifna af Kongl. Wetenskaps-Academien 6, Stockholm, May 1808; Gilb. Ann. 36, p. 247.

gingen, außer Verbindung mit dem Pole der Säule gesetzt wurde. Der mit dem Quecksilber amalgamierte Körper schien folglich seine Existenz nicht länger behaupten zu können, als er durch den Einfluß der negativen Elektrizität geschützt war . . ." „Wir veränderten also die Vorrichtung und brachten das Quecksilber in eine offene Schale, ganz wie bei dem Kali. Dadurch erlangten wir, daß wir das hervorsprießende Metall in das Quecksilber zurückbringen und solchergestalt letzteres nach und nach mit dem vermuteten Metallkörper sättigen konnten. Das Quecksilber schwoll allmählich an, während wir die Vegetation zwischen demselben und dem positiven Platindrahte nach und nach in das Quecksilber zurückbrachten. Es hatte nach Verlauf von 6 Stunden sein Vermögen zu fließen gänzlich verloren, hatte ein 6mal größeres Volumen gewonnen und glich einem gesättigten Platinamalgam von schleimiger Konsistenz. Wir hoben jetzt mit einem gläsernen Löffel einen Teil dieser Masse auf, trockneten ihn geschwind auf Löschpapier, wobei die Masse jedoch mehr dünnfließend und von der anklebenden Flüssigkeit unter starkem Zischen und zuweilen unter Erhitzen bis zum Dampfen zerteilt wurde . . ." [1]).

„Da bei den Versuchen, das Ammoniak zu zerlegen, welche von dem einen von uns vor mehreren Jahren mit vieler Genauigkeit angestellt worden waren, sich kein Merkzeichen irgend einer Erzeugung von etwas Metallischem ergeben hatte, so wiederholten wir den Versuch ohne Quecksilber und fanden, daß dann das Ammoniak wie gewöhnlich am positiven Drahte Stickgas, am negativen aber Wasserstoff absonderte. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu dem neugebildeten Metallkörper wurde also wesentlich erfordert, um die Bestandteile desselben zusammenzuhalten oder wenigstens um den Anfang der Absetzung dieses Metallkörpers einzuleiten . . ."

„Es ist also durch unsere Versuche ausgemacht, daß zwei Körper, die an sich immer gasförmig sind, der Stickstoff und der Wasserstoff, sich durch den Einfluß der negativen Elektrizität vereinigen lassen und in dieser bisher unbekannten Vereinigung einen Körper hervorbringen, der die Eigenschaft mit den Metallen gemein hat, sich mit Quecksilber in ein Amalgam zu verwandeln und schon in geringer Menge diesem Metalle die flüssige Gestalt zu benehmen, ohne jedoch den metallischen Charakter auszulöschen; der ferner zur Kristallisation geschickt ist und in seinen kristallinischen Vegetationen metallischen Glanz zeigt, kurz, der sich mehr der Natur eines Metalls, als der irgend eines anderen Körpers nähert. Wir zweifeln zwar nicht, daß dieses Metall, wenn es einmal gebildet ist, sich auch ohne den Einfluß der negativen Elektrizität in einer Luftart erhalten könne, die weder Sauerstoff noch Wasser enthält; uns aber ist es keineswegs gelungen, dieses Metall in einigermaßen bedeutender Menge aufzuheben und zu trocknen, da es sich immer mit Gewalt zu Ammoniak auf Unkosten der geringen Feuchtigkeit oxydierte, welche bei dem Herausheben desselben aus dem Versuche zwischen den Kristallen klebte. Es hat nicht wie das Kali-

---

[1]) Nach Pocklington (Electrician **41**, p. 457; Chem. Zentralbl. **1898** II, p. 853) entsteht Ammoniumamalgam als schaumige Masse bei Behandlung von Natriumamalgam mit Salmiaklösung oder bei Elektrolyse von Salmiaklösung mit Quecksilberkathode.

metall oder nur in sehr geringem Grade die Eigenschaft, Eisen und Platin zu amalgamieren."

„Durch die Entdeckung der Analogie des Ammoniaks mit den Metallen wird, wie uns dünkt, die Entdeckung der metallischen Natur der feuerfesten Alkalien sehr vervollkommnet. Denn es ist nun erwiesen, daß die ganze Klasse der Salzbasen, die Alkalien nämlich, die Erdarten und die Metalloxyde sämtlich zusammengesetzte Körper sind, und daß sie aus Sauerstoff und einem anderen Körper bestehen, der sich durch einen metallischen Charakter auszeichnet, der aber übrigens von sehr verschiedenem eigentümlichen Gewichte ist, von dem Platin an bis zum Ammoniakmetall, welches von allen gewiß das leichteste ist" [1]).

Die weit über das Ziel hinausschießenden Schlüsse, die Berzelius aus seiner bedeutenden Entdeckung zieht, geben ein klares, lehrreiches Bild von den Illusionen, die durch die Erfolge der Elektrochemie gezeitigt wurden. Es möge daher noch der Schlußsatz der obigen fesselnden Abhandlung hier Platz finden.

„Daraus aber, daß die metallische Basis des Ammoniaks zusammengesetzt ist, folgt, daß auch die ganze Reihe von Körpern, die mit derselben von ähnlicher Natur sind, d. h. die Basen der Alkalien, Erden und Metalloxyde, zusammengesetzt sein und mit ihr gleichartige Bestandteile haben müssen. Aus diesem Gesichtspunkte angesehen, ist die Entdeckung Davys von weit größerem Einflusse auf die Erweiterung der chemischen Theorie, als wenn sie uns die wahre Zusammensetzung der Alkalien gelehrt und die einfacheren Elemente derselben angegeben hätte, ohne die Möglichkeit einer Verbindung ihrer brennbaren Grundstoffe zu einem Metallkörper zu zeigen. Die Zerlegung des Ammoniaks in den oben beschriebenen Versuchen öffnet jetzt eine freilich noch dunkle und beschränkte Aussicht auf ein Feld der Chemie, auf welches die Forscher der vorigen Jahrhunderte viel vergebliche Mühe verwendet haben, indem sie ihre Zeit bei der trüglichen Hoffnung verloren, endlich einmal in ihren Versuchen das Gold aus wohlfeileren Bestandteilen zusammengesetzt zu sehen. Und sollten uns auch die neuen Entdeckungen diesem so geraume Zeit vergebens nachgestrebten Ziele nicht näher bringen, so hellen sie doch unsere Einsicht auf und machen uns die Möglichkeit der Zerlegung der Metalle gewissermaßen begreiflich. Möge man uns dieses beinahe alchimistische Räsonement verzeihen. Schon bei dem ersten Lichte, welches die antiphlogistische Theorie uns gab, äußerten Chemiker die Ahnung, daß wir dereinst die Mischung des Goldes entdecken und eine vorteilhafte Methode erfinden würden, Gold aus seinen Bestandteilen zusammenzusetzen."

„Wenn wir indessen gleich die wahre Mischung der Alkalien und vielleicht auch der Erden anjetzt kennen gelernt haben, so stehen wir doch, was die entfernteren Bestandteile derselben betrifft, noch bei dem nämlichen Punkte als vor der merkwürdigen Entdeckung des berühmten englischen Chemikers, und es ist noch zu untersuchen

---

[1]) Vergl. hierzu H. Moissan über die Eigenschaften des Ammoniumamalgams. Compt. rend. **133**, p. 803 (1901); s. a. Landolt, Ann. Chem. Suppl. **6**, p. 346 (1868) und A. Coehn, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, p. 430 (1900).

dem salpetersauren Baryt und schwefelsauren Calcium gelingt[1]). Nachdem er so größere Mengen von Amalgamen dargestellt hatte, versuchte er durch Destillation das Quecksilber aus ihnen abzutreiben, wobei die neuen Metalle zurückblieben.

„Daß die alkalischen Erden zusammengesetzte Körper sind, hat hiernach dieselbe Art von Evidenz, als die Lehre, daß die gewöhnlichen Metalloxyde zusammengesetzt sind; auch sind die Prinzipe ihrer Zersetzung ganz ähnlich: in jedem Falle wird der verbrennliche Körper an der negativen und der Sauerstoff an der positiven Fläche des Voltaschen Kreises abgeschieden."

„Die neuen Körper erfordern neue Namen. Denselben Grundsätzen getreu, denen gemäß ich die Basen der feuerbeständigen Alkalien Potassium und Sodium genannt habe, wage ich es, für die Metalle der alkalischen Erden folgende Namen in Vorschlag zu bringen: Baryum, Strontium, Calcium, Magnium. Gegen den letzteren dieser Namen ließe sich vielleicht einiges einwenden, allein Magnesium ist schon von Bergman (Opusc. T. 2, pag. 200) gebraucht worden, um das metallische Manganes zu bezeichnen, und würde folglich zweideutig sein."

Die direkte Gewinnung der Erdalkalimetalle durch Elektrolyse der Erden und wohl überhaupt die Herstellung reiner Metalle ist Davy nicht gelungen[2]).

Im weiteren Anschlusse an diese Arbeiten versuchte Davy die elektrolytische Zerlegung der Tonerde, der Kieselerde, der Zirkonerde und der Beryllerde; doch mit wenig Erfolg. „Wäre es mir geglückt, diesen Resultaten eine größere Evidenz zu geben und mir die metallischen Körper, nach welchen ich forschte, zu verschaffen, so würde ich für sie folgende Namen in Vorschlag gebracht haben: Silicium, Aluminium, Zirkonium, Glucium"; die Namen sind bis auf den letzten, der in Beryllium umgeändert wurde, dann später wirklich für die betreffenden Elemente in Anwendung gekommen. Freilich dauerte es noch einige Jahre, ehe die Namen ihre Träger fanden; 1823 stellte Berzelius das Silicium[3]) und 1824 das Zirkonium aus den Fluorverbindungen und Kalium her[4]), 1827 und 1828 zerlegte Wöhler die 1826 von Oerstedt entdeckten wasserfreien Chloride der Alaunerde, Beryllerde und Yttererde mit Kalium und gewann dadurch das Aluminium[5]), Beryllium[5]) und Yttrium[6]); wohl hafteten die von Davy vorgeschlagenen Namen nun an Individuen, aber dieselben waren anders entstanden, als er geglaubt hatte. Erst viel später gelang es, einige dieser Erdmetalle mit Hilfe des elektrischen Stromes abzuscheiden. Im Jahre 1832[7]) gewann Becquerel Zirkon, Beryllium und Titan elektrolytisch, doch ist es nicht sicher, daß er dabei reine Metalle erhielt. Seine Methode bestand darin, daß er sehr konzentrierte Lösungen der Chloride, die etwas

---

[1]) Nichols. Journ. nat. phil. Febr. 1809. — Gilb. Ann. 35, p. 480.
[2]) Cf. die Arbeiten Maquennes, 1892, Bull. soc. chim. III, 7, p. 366.
[3]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 1, p. 169.
[4]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 4, p. 117.
[5]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 11, p. 155.
[6]) Daselbst 13, p. 577.
[7]) Ann. Chim. Phys. 48, p. 344—353.

Eisen enthalten mußten, der Einwirkung des Stromes zwischen Platinelektroden aussetzte. Dabei nahm der negative Streifen allmählich eine grauliche Farbe an, und nach 24 Stunden setzten sich quadratische Lamellen von stark glänzender, stahlgrauer Farbe ab, welche allmählich wuchsen. Die zuerst sich ausscheidenden Lamellen stellten eine Legierung von Eisen mit dem betreffenden Erdmetall dar, während die späteren Abscheidungen fast eisenfrei waren, denn sie gaben ein rein weißes Zersetzungsprodukt.

In ähnlicher Weise erhielt Becquerel (l. c.) durch Elektrolyse von Ferrosulfat bezw. -Chlorid Eisen in kleinen Körnern, die sich an der Luft schnell oxydierten — und Magnesium aus konzentrierter Chlormagnesiumlösung in grauen Tuberkeln, die unter dem Polierstahl Metallglanz annahmen und in Salzsäure sich völlig auflösten; da die Magnesiumchloridlösung bei der Bereitung in einer Silberschale etwas Silber aufgenommen hatte, so schied sich gegen Ende der Elektrolyse noch eine Magnesium-Silberlegierung in silberweißen Oktaedern aus.

In größeren Mengen wurde das Magnesium 1848 von Wöhler durch Elektrolyse von wasserfreiem Chlormagnesium gewonnen und in demselben Jahre von demselben Forscher auch die Methode zur elektrolytischen Gewinnung des Aluminiums gefunden [1]), die einige Jahre später von Bunsen bedeutend verbessert wurde.

Bunsen verfuhr zur Herstellung des Magnesiums auf folgende Weise [2]): Er stellte durch Glühen eines gut getrockneten Gemisches von Chlormagnesium und Salmiak sein Ausgangsmaterial her und schmolz es in einem Porzellantiegel, der durch eine nicht ganz bis zum Boden hinabgehende Porzellanwand in zwei Zellen geteilt war und durch einen zweimal durchbohrten Porzellandeckel verschlossen wurde. Durch die Löcher des Deckels gingen die aus Bunsenscher Kohle zurecht gefeilten Pole der aus ca. 10 Kohle-Zinkelementen bestehenden Batterie in die Schmelze hinab. So wurde in der einen Zelle Chlor entbunden, in der anderen das Metall abgeschieden. Um dieses, welches leichter ist als die Salzmasse, vor dem Verbrennen an der Oberfläche zu schützen, hatten die Kohlepole eine etwas gekrümmte Gestalt und auf ihrer konkaven Seite sägenförmige Einschnitte, in welchen sich dann das Magnesium ansammelte. Man erhielt so in kurzer Zeit mehrere Gramm Metall.

Um die unangenehme Darstellung des wasserfreien, reinen Chlormagnesiums zu umgehen, schlug Matthiessen vor, ein Gemenge von 3 Mol. Kaliumchlorid und 4 Mol. Magnesiumchlorid mit etwas Chlorammonium zur Elektrolyse zu verwenden [3]), während Wöhler geschmolzenes Natrium-Magnesiumchlorid empfahl, welches von Sonstadt [4]) durch Kalium-Magnesiumchlorid ersetzt wurde; das letztere läßt sich durch Glühen und Schmelzen von Karnallit gewinnen, doch muß man darauf achten, daß demselben kein Kieserit beigemengt ist, weil sonst Explosionen eintreten können [5]).

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1848, p. 368.
[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **92**, p. 648 (1854). — Ann. Chem. Pharm. **82**, p. 137.
[3]) Matthiessen, Journ. Chem. Soc. 8, p. 107.
[4]) Sonstadt, Ann. Chim. Phys. III, **67**, p. 347.
[5]) Dingl. Polyt. Journ. **170**, p. 115. — Reinhardt, daselbst **176**, p. 141.

Die Schwierigkeit, Aluminium aus dem Chloride in größerer Menge herzustellen, lag darin, daß das Chloraluminium sehr schwer schmelzbar ist. Bunsen löste die Schwierigkeit, indem er, was schon Dumas 1832[1]) für die Darstellung von Kalium und Wöhler für die des Magnesiums empfohlen hatten, dem Aluminiumchlorid Chlornatrium zumischte, wodurch er eine schon unterhalb 200° schmelzende Doppelverbindung erhielt. Er verfuhr[2]) nun so, daß er in Kolben von 1½ bis 2 l Inhalt, die mit einem Beschlage von Lehm und Hammerschlag versehen waren, zunächst Chloraluminium herstellte, was in Mengen von ¼ kg und mehr in wenigen Stunden zu bewerkstelligen war. Dahinein trug er allmählich gepulvertes geschmolzenes Kochsalz in solchen Mengen, daß die Mischung etwa den Schmelzpunkt des Silbers hatte. Dadurch erzielte er, daß sich das Aluminium, welches durch den Strom sehr leicht abgeschieden wurde, sich in großen regulinischen Kugeln ansammelte, welche durch Eintragen in weißglühend schmelzendes Chlornatrium, worin sie untersanken, zum Regulus zusammengeschmolzen werden konnten.

In dieselbe Zeit fällt die elektrolytische Darstellung des Aluminiums durch Gore[3]) und der Vorschlag Roses[4]), statt des Chloraluminiums das Fluoraluminium im Kryolith zur Aluminiumdarstellung anzuwenden.

Gores Untersuchungen führten auch zur Darstellung von Silicium durch Elektrolyse von Kaliumsilikat, das er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Kieselsäure und 2¼ Teilen Kaliumkarbonat gewann; das abgesetzte Metall war noch weißer als Aluminium, fast wie Silber (l. c).

Als im Jahre 1864 Ullik[5]) den Versuch mit Kieselfluorkalium wiederholte, erhielt er amorphes Silicium, während von ihm bei der Elektrolyse eines Gemisches von Fluorkalium und Fluorcerium ein Gemenge von Cerium und Silicium erhalten wurde[6]).

Rein wurde das Cer erst 1875 durch Elektrolyse seines Chlorides von Hillebrand und Norton[5]) hergestellt, die gleichzeitig auf demselben Wege auch Lanthan und Didym gewannen.

Die Methode von Bunsen, durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride die Metalle abzuscheiden, führte ihn und Matthiessen noch zu einer Reihe schöner Resultate.

Die Versuche mit den Alkalichloriden lieferten ihnen das Lithium, welches schon von Brandes[7]) durch Elektrolyse von Chlorlithium und später auch von Davy in kleinen Kügelchen erhalten worden war, in größeren Mengen[8]). Sie verwandten einen kleinen Tiegel und eine kleine Tonzelle, die mit dem völlig wasserfreien, etwas Salmiak enthaltenden Chlorlithium so angefüllt waren, daß das geschmolzene Salz in der Tonzelle viel höher stand als im Tiegel. Der äußere, die Tonzelle

---

[1]) Cf. Wagner, Dingl. Polyt. Journ. **168**, p. 348.
[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **92**, p. 648 (1854).
[3]) Phil. Mag. IV, **7**, p. 227.
[4]) Dingl. Polyt. Journ. **140**, p. 357.
[5]) Hillebrand u. Norton, Pogg. Ann. **156**, p. 466.
[6]) Wien. Akad. Ber. **52**, p. 115.
[7]) Brandes, Schweigg. Journ. **8**, p. 120.
[8]) Bunsen u. Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. **94**, p. 107 (1855).

umgebende Chlorpol wurde durch einen Eisenblechzylinder, der Metallpol durch einen nicht bis zum Boden der Tonzelle reichenden dickeren Eisendraht gebildet. Dieser steckte in einem Stücke irdenen Pfeifenstiels, aus dem das nur kurze Ende eines feinen Klavierdrahtes hervorragte, der mit dem dickeren Drahte verbunden war. Die Abscheidung gelang mit sehr großen Stromdichten am besten.

Das Feuer wurde während der Elektrolyse so gehalten, daß der flüssige Inhalt der Tonzelle sich mit einer starren Kruste bedeckte, unter welcher sich das abgeschiedene Metall zu einem Regulus ansammelte.

Troost konstruierte 1856 zur Lithiumgewinnung einen größeren, geeigneten Apparat[1]).

In gleicher Weise wurde, nachdem Bunsen durch Elektrolyse eines mit verdünnter Salzsäure angefeuchteten Breies von Chlorbaryum bei 100° und bei Anwesenheit von Quecksilber Baryumamalgam[2]) gewonnen hatte, 1856 von ihm und Matthiessen auch direkt Baryum[3]), Strontium[4]) und Calcium[5]) dargestellt, letzteres der leichteren Schmelzbarkeit wegen aus Chlorcalcium-Chlorstrontium. Das Calcium erhielt Frey[6]) auf diese Weise in Kugeln von 2,5 bis 4 g. Größere Mengen Calcium abzuscheiden, ist erst in jüngster Zeit geglückt (siehe Calcium). Die direkte Abscheidung der Erdalkalimetalle war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft[7]), die auch heute noch nicht überwunden sind.

Der Anfang der fünfziger Jahre zeitigte auch den ersten Vorschlag zur technischen Gewinnung von Natrium durch Charles Watt[8]), der aber Vorschlag blieb und erst in den achtziger Jahren in neuen Formen[9]) auftrat, freilich auch, ohne für einen glatten technischen Betrieb geeignet zu sein, obgleich die Methoden manchen guten Gedanken enthielten.

Im Jahre 1854 glückte Bunsen die elektrolytische Abscheidung des Mangans aus einer konzentrierten Chloridlösung und die des Chroms[10]), welches er aus Chromichlorid haltendem Chromchlorid in spröden, glänzenden Blättern darstellte. Die Mitteilung über diese Entdeckung enthält auch einige allgemeine Gesichtspunktte: „Den wichtigsten Einfluß auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke, dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält.

---

[1]) Compt. rend. **43**, p. 921.
[2]) Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **91**, p. 619.
[3]) Matthiessen, Ann. Chem. **93**, p. 277.
[4]) Bunsen u. Matthiessen, Journ. Chem. Soc. 8, p. 107.
[5]) Matthiessen, Journ. Chem. Soc. 8, p. 28.
[6]) Frey, Liebigs Ann. Chem. **183**, p. 367.
[7]) Matthiessen, Quart. Journ. 8, p. 294. — Chem. Zentralbl. **1856**, p. 622.
[8]) Watt, Engl. Pat. 1851, Nr. 13755.
[9]) Jablochkoff, Dingl. Polyt. Journ. **251**, p. 422 (1884). — Höpfner. 1884, D.R.P. Nr. 30414. — Rogers, U.S.A.P. Nr. 296357. — Ohncholt, 1885. D.R.P. Nr. 34727. — Fischer, Wagners Jahresber. 1886, p. 222. — Harnung u. Kasemeyer, 1888 D.R.P. Nr. 46334.
[10]) Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **91**, p. 619.

Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalls begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird."

Sehr interessant und noch nicht völlig aufgeklärt sind die Versuche, welche Gore 1858 zur Auffindung des „explosiven Antimons" führten[1]).

Er verband ein Stück Antimon mit dem positiven Pole einer kleinen Batterie, tauchte es dann in eine Lösung von Chlorantimon in Salzsäure, verband den negativen Pol mit einem Stück blanken Kupferblechs von gleicher Größe und tauchte dieses 2 bis 3 Zoll vom Antimon entfernt in dieselbe Lösung; schnell bedeckte sich das Kupfer mit Antimon. War der Strom sehr kräftig, so sah das abgesetzte Metall dunkel aus, war er schwächer, so erschien er schön glänzend, poliertem Silber ähnlich. Mit der Zeit nahm dieser Ueberzug eine ansehnliche Dicke an. „Nimmt man zu irgend einer Zeit, während sich der Absatz noch weiter bildet, etwas davon ab, so findet man, daß das so erhaltene Antimon unter einem Schlage, beim Reiben mit einem harten Körper, mit Metall oder Glas explodiert, wobei eine geringe Menge weißer Dämpfe sich bildet. Die Hitze, welche dabei entwickelt wird, ist hinreichend stark, sich die Finger zu verbrennen, Guttapercha zu schmelzen und Papier zu entzünden." Stört man den Prozeß nicht, so setzt sich ein in allen seinen Teilen gleichmäßig explosives Antimon ab, welches mitunter sogar beim Trocknen an der Luft explodiert; anderenfalls ist der Niederschlag nur teilweise explosiver Natur, so daß die Gesamtmasse schwächer explodiert.

Notwendig für die Bildung des explosiven Metalls scheint die Anwesenheit von Antimonchlorür zu sein, denn eine salzsaure Lösung von Fluorantimon liefert den explosiven Absatz nicht. Es findet sich auch stets in dem „explosiven Antimon" Chlorantimon; Gore fand in zwei Analysen 93,36 bezw. 93,51% Sb, 5,98 bezw. 6,03% $SbCl^3$, 0,46 bezw. 0,21% HCl und etwas Wasser.

Die Erfolge der Elektrochemie auf dem Gebiete der Metallurgie regten schon früh den Gedanken ihrer technischen Anwendung an. Im Jahre 1812 schreibt Dr. N. W. Fischer, praktischer Arzt und Dozent an der Universität zu Breslau[2]): „So wenig mir auch die Nutzanwendung der Wissenschaften auf Künste und Gewerbe am Herzen liegt, so glaube ich doch nachstehende, welche der Galvanismus gewährt, und zwar aus dem Grunde bekannt machen zu müssen, weil derjenige Zweig der Naturwissenschaft, der sich mit den höheren Agentien der Natur oder, in der gewöhnlichen Sprache, mit den nicht darstellbaren Substanzen beschäftigt, bei einem großen Teile des gebildeten Publikums bei weitem nicht in der Achtung steht, welche der Mechanik und der Chemie (der darstellbaren Stoffe) zu teil geworden ist. Und

[1]) Gore, Phil. Mag. IV, 9, p. 73. — Chem. Gaz. 1858, p. 354. — Chem. Zentralbl. 1859, p. 385; s. a. Böttger, Jahresber. d. Phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1856/57 und Journ. prakt. Chem. 73, p. 484.

[2]) Vorgel. in der physik. Sekt. der Schlesischen Gesellsch. f. vaterl. Kultur am 19. Aug. 1812.

davon scheint der Grund allein darin zu liegen, weil jene Agentien bisher beinahe keinen oder doch nur einen sehr geringen Einfluß auf den Betrieb der Gewerbe und Fabriken gehabt haben ... Am schlimmsten daran ist in dieser Hinsicht der Galvanismus; in der Tat steht er auch in dem schlechtesten Kredit, weil in den zwei Dezennien, während welcher sich so viele Naturforscher mit ihm beschäftigt haben, durchaus keine Nutzanwendung von demselben in den Gewerben gemacht worden ist. Auch die wunderbaren Entdeckungen, welche wir Davy verdanken, vermochten nicht dieses Publikum günstiger zu stimmen, indem es bei der Frage fest stehen bleibt, was denn der praktische Nutzen dieser Entdeckungen sei? Es würde daher, um dem Galvanismus auch bei diesem Publikum einiges Ansehen zu verschaffen, recht gut sein, wenn von Zeit zu Zeit eine praktische Nutzanwendung desselben nachgewiesen werden könnte ..."

Fischer geht mit gutem Beispiele voran und zeigt, wie man beliebige Mengen von Hornsilber (geschmolzenes Chlorsilber) mit Hilfe des Galvanismus leicht und vollständig zu metallischem Silber reduzieren kann.

Indessen scheint diese Reklamation keinen großen Erfolg gehabt zu haben. Erst im Jahre 1838 hörte man wieder von einem bemerkenswerten Eingreifen des galvanischen Stromes in die chemische Industrie, als Becquerel[1]) in der Pariser Akademie einen Bericht von zahlreichen Versuchen verlas, die er einige Jahre hindurch gemacht hatte, um die elektrischen Kräfte zur Ausbringung von Silber, Kupfer und Blei aus Erzen zu benutzen. Er unterwarf die Erze geeigneten vorbereitenden Prozessen und trennte die Metalle durch Anwendung verschiedener Stromdichten. Die Versuche, welche anfangs mit sehr kleinen Quantitäten von Mineralien angestellt wurden, bewährten sich dann auch mit Tausenden von Kilogrammen.

Solche technischen Verfahren aber blieben spärlich. 1862 machen Becquerel und Ed. Becquerel[2]) Mitteilungen über Verfahren, eine Reihe von Metallen in geeigneter Form aus ihren Lösungen abzuscheiden. Sie finden, daß es im allgemeinen stets gelingt, zusammenhängende Niederschläge zu erhalten, wenn man nur konzentrierte Lösungen anwendet und die Intensität des Stromes nach der Dichte der Flüssigkeit abmißt.

Zur Abscheidung des Kobalts versetzen sie eine Lösung von Kobaltchlorür mit so viel Kalilauge oder Ammoniak, daß die freie Säure gerade abgestumpft ist, und lassen dann einen schwachen Strom durch die Flüssigkeit gehen; so erhalten sie das Metall in blendend weißen, zusammenhängenden Schichten; sowie die Lösung sauer wird, wird der Niederschlag schwarz, dann geben sie wieder etwas Ammoniak zu. Das abgelagerte Metall ist hart und brüchig, wird aber, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre vorsichtig erhitzt, sehr hämmerbar und läßt sich dann leicht bearbeiten. Das Kobalt ist sehr rein.

Wenn die Flüssigkeit in der Zersetzungszelle Blei- oder Mangansalze enthält, so setzen sich deren Superoxyde an der Anode ab; Eisen

[1]) Becquerel, Bibl. univers. 14, p. 432.
[2]) Compt. rend. 55, p. 18.

bleibt größtenteils in der Mutterlauge, denn die abgeschiedenen Metallniederschläge enthalten kaum Spuren davon.

In ganz ähnlicher Weise erhalten sie Nickel aus einer neutral gehaltenen Lösung von Nickeloxydul in Schwefelsäure oder von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak.

Durch einen sehr schwachen Strom aus einer neutralen Goldchlorürlösung gewinnen sie zusammenhängende Schichten von Gold, welches durch Ausglühen hämmerbar wird.

Silber scheiden sie aus konzentrierter, möglichst neutraler Lösung unter Anwendung einer Silberanode aus, und Platin erhalten sie bei der Elektrolyse sehr konzentrierter, neutraler Lösungen unter Benutzung eines Platindrahtes als negativer Elektrode, um welche sich das Metall festhaftend ablagert.

Hieran schließt sich das Zink, welches zuerst 1872 in größeren Mengen von Mijers[1]) elektrolytisch dargestellt wurde. Er benutzte dazu eine Ammoniaksalzlösung von Zinksulfat und verwandte als positive Elektrode eine Zinkplatte, als negative einen T-förmig gebogenen Kupferdraht. Leitete er dann in die Flüssigkeit einen Strom von zwei Bunsen-Elementen, so bedeckte sich der Kupferdraht sogleich mit Zink, und es erschienen an den Enden des T-Stückes bald baumförmige Kristallisationen des Zinks, welches er mit verdünntem Ammoniak wusch.

1875 benutzte Lecocq Boisbaudran den elektrischen Strom zur Abscheidung des Galliums, welches er in Zinkblenden der Mine von Pierrefitte im Tale von Argelès (Pyreneen) endeckte[2]).

Von großer Bedeutung für die Elektrometallurgie sind die Bunsenschen Methoden geworden, deren Prinzip für die Herstellung einer Reihe von Metallen noch heute allgemein angewendet wird. Der Abschnitt „Metalle" wird darüber näheren Aufschluß geben.

Die erste wichtige Anwendung in größerem Maßstabe fand die galvanische Metallabscheidung in der 1839 von Jacobi und Spencer erfundenen Galvanoplastik, die ihren Ursprung der 1836 von de la Rive gemachten Beobachtung verdankt, daß das auf der Kupferplatte eines Daniellschen Bechers niedergeschlagene Kupfer von derselben ablösbar und ein mikroskopisch genauer Abdruck derselben ist. Die Galvanoplastik hat sich zu einer überaus wichtigen und blühenden Industrie entwickelt. Sie stellt Ueberzüge von Metallen, wie Kupfer, Nickel, Silber, Gold u. s. w., auf einer leitenden Grundlage her, so daß sie ebensowohl zum Vernickeln, Versilbern, Vergolden u. s. f. von anderen weniger luftbeständigen Metallen, wie Eisen etc., als auch zur Reproduktion von Kupferplatten oder plastischen Kunstgegenständen verschiedenster Art angewendet werden kann.

Die dabei in Frage kommenden Methoden sind im großen und ganzen dieselben, wie sie bei elektrolytischen Metallabscheidungen aus Lösungen überhaupt in Anwendung zu bringen sind. Die Zusammensetzung der galvanoplastischen Bäder, in welche der zu überziehende Gegenstand als Kathode eingehängt wird, ist eine sehr mannigfaltige und wird nach sehr verschiedenen, empirisch gefundenen Rezepten ge-

---

[1]) Mijers, Compt. rend. 74, p. 198.

[2]) Compt. rend. 81, p. 493 und 1100 (1875).

regelt, bezüglich welcher auf die Spezialwerke über Galvanoplastik und Galvanostegie verwiesen sei.

Als Beispiel für die Art der galvanoplastischen Arbeit möge die kurze Beschreibung der Reproduktion einer Kupferplatte dienen.

Die zu reproduzierende Kupferplatte wird in einen mit Harz ausgegossenen Holzkasten und über dieselbe schwebend ein Holzrahmen gelegt, dessen untere Seite durch ein poröses Diaphragma geschlossen ist. Auf diesem letzteren liegt eine amalgamierte Zinkplatte, welche durch einen Bleistreifen mit der Kupferplatte leitend verbunden ist. Der Trog erhält eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol und zur Konstanthaltung der Konzentration Kupfersulfatkristalle. Der durch den Rahmen und das Diaphragma gebildete Raum wird mit Zinksulfatlösung angefüllt. Auf der Kupferplatte, welche mit feinstem Graphitpulver bepinselt worden ist, schlägt sich dann, fest anhaftend, eine Kupferschicht nieder, deren Innenseite eine getreue negative Reproduktion der gravierten Platte liefert.

Ein ähnliches Verfahren läßt sich bei der Verkupferung von eisernen Gegenständen anwenden. Umgekehrt ist das Verstählen von Kupfer- etc. Platten sehr wichtig geworden. Man verwendet dazu ein Bad von Eisenvitriol und Salmiak, in welches eine Eisenplatte als Anode, die zu verstählende Kupferplatte als Kathode eingehängt wird: auf der letzteren schlägt sich eine dünne, äußerst harte Eisenschicht nieder.

Galvanisch ätzen kann man Platten, welche man bis auf die zu ätzenden Stellen mit einem Ueberzuge von Wachs, Asphalt und schwarzem Pech überzogen hat, und dann als Anoden in ein geeignetes Bad bringt.

Der metallurgischen Technik konnten alle die oben beschriebenen Verfahren nutzbringend erst zugänglich werden, als man über elektrische Kraft in beliebiger Menge verfügen konnte. Das aber ist, wie im ersten Teile dieses Buches besprochen, noch nicht lange her. Im Jahre 1872 lieferte Gramme an Christofle in Paris die erste dynamo-elektrische Maschine, und bald gab es kein größeres galvanoplastisches Etablissement, welches sich noch der Batterien zu den Metallfällungen bediente.

Bald sehen wir die Dynamomaschine auch auf den Hüttenwerken ihren Einzug halten, um hier Metalllegierungen zu zerlegen und deren einzelne Bestandteile für sich zu gewinnen. Vorzugsweise wandte man den so gelieferten Strom zur Raffination des Kupfers, zuerst in Mansfeld [1]) und in den Affinieranstalten zur Scheidung desselben von Silber und Gold aus alten Münzen an.

In der norddeutschen Affinerie in Hamburg wurde das galvanische Affinieren im Jahre 1876 in Deutschland zuerst eingeführt. 1880 wurden daselbst mit drei großen, von Gramme gelieferten dynamoelektrischen Maschinen und einer Dampfmaschine von 20 PS als Triebkraft in nahezu 300 Bädern per Stunde 50 kg Kupfer an der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen [1]).

Zur Reingewinnung von Kupfer lieferten in derselben Zeit Siemens & Halske den fiskalischen Hütten zu Oker am Harz

---

[1]) Meidinger, Zeitschr. d. deutsch. Ing. **36**, p. 533.

fünf große Dynamos, deren jede in 24 Stunden 5 bis 6 Zentner Kupfer niederschlug.

In diese Zeit fallen auch die ersten technischen Versuche, die Wärmewirkung des elektrischen Stromes zum Schmelzen von Metallen zu benutzen. William Siemens in London gelang es mittels einer Dynamomaschine, die 4,2 Pferdekräfte verbrauchte, in einer Viertelstunde 1 kg Stahl zu schmelzen, nachdem der Schmelztiegel in etwa derselben Zeit ins Weißglühen gebracht war. Siemens sprach gleichzeitig auch die Möglichkeit aus, die Erze mittels der Elektrizität zu reduzieren unter Anwendung der Wasserkraft als Motor der elektrischen Maschinen, z. B. der Ebbe und Flut, die an Englands Küsten so bedeutend sei.

Kurz mag hier noch darauf hingewiesen werden, daß Werner Siemens in Berlin bald darauf eine Maschine baute, deren magnetische Wirkung dazu verwertet wurde, um aus Feilspänen das Eisen zu entfernen, eisenhaltige Erze von anderen zu scheiden, um den in den Porzellanfabriken zur Verwendung kommenden Kaolin von Eisen zu befreien u. dergl. m.[1]).

Beide Ideen haben sich vortrefflich bewährt; namentlich hat die elektrische Schmelzung ungeahnte Erfolge aufzuweisen.

War so die Elektrometallurgie das wichtigste und am liebsten bebaute Feld der Elektrochemie, so fehlte es natürlich doch nicht an Versuchen, den elektrischen Strom auch für andere chemische Zwecke nutzbar zu machen. Da finden wir 1830 und später Becquerel in hervorragender Weise tätig[2]), indem er Kupferoxydul, Bleioxyd, Kupferchlorür, Chlorsilber, die Sulfide von Silber, Kupfer, Antimon, Zinn und Eisen, Jodblei und Jodkupfer, Bleikarbonat, Kaliumkarbonat, Schwefel und verschiedene Doppelsalze mittels galvanischer Ströme in kristallinische Formen bringt, die den in der Natur vorkommenden so ähnlich sind, daß er den Schluß für berechtigt hält, daß bei der Bildung der natürlichen Verbindungen ähnliche Prozesse gespielt haben müssen, wie er sie angewandt. Später[3]) studiert er die Einwirkung des Stromes auf Zinnober, Schwefelsilber, Kupferkies, Malachit, Schwefel u. a. unter Wasser. Als allgemein anzuwendendes Arbeitsprinzip für solche Versuche stellt er fest, man müsse, um eine unauflösliche Verbindung kristallinisch zu erhalten, eine Verbindung derselben mit einer anderen auflöslichen herstellen und dann eine sehr langsame Zersetzung derselben bewerkstelligen. So erhält er z. B. Schwefelsilber auf folgende Weise: Zwei kleine, an beiden Enden offene Röhren werden am unteren Ende mit ganz feinem Ton, der mit einer leitenden Flüssigkeit getränkt ist, verschlossen; in die eine wird eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali, in die andere eine gesättigte Lösung von Silbernitrat gegossen; beide Röhrchen werden darauf in eine weitere, unten ver-

---

[1]) Cf. Meidinger, Pol. Notizbl. **36**, p. 321.

[2]) Mém. de l'Acad. 1830, **9**, p. 575; 1831, **10**, p. 239 ff., 271 ff. — Ann. chim. phys. **43**, p. 131; **46**, p. 26. — Pogg Ann. Phys. Chem. **16**, p. 306. — Fechners Rep. d. N. Entd. in der anorganischen Chemie **1**, p. 200. — Baumgart. Zeitschrift **8**. p. 93.

[3]) Compt. rend. 1862, **56**, p. 237.

schlossene Röhre gesetzt, welche nicht zu gut leitende Flüssigkeit derselben Art, womit der Ton getränkt ist, enthält; die Lösungen der kleinen Röhrchen werden durch einen Bogen aus Silber miteinander verbunden. Man hat so eine geschlossene Kette und beobachtet bald eine Zersetzung des Silbernitrats; das hineintauchende Ende des Silberbogens bedeckt sich mit metallischem Silber, während Sauerstoff und Salpetersäure sich nach dem anderen Ende begeben, wo zuerst ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxydkali entsteht, welches in schönen Prismen kristallisiert. Bald aber zersetzt sich diese Verbindung, es bildet sich Kaliumsulfat und Schwefelsilber, welches sich in kleinen, schönen, den natürlichen völlig gleichenden Oktaedern abscheidet.

Besonders bemerkenswert bei diesen Versuchen ist die erste Anwendung von Diaphragmen aus Ton — als Vorläufer der Tonzellen.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß Böttger[1]) bei der Elektrolyse von Kupferchlorür in schwacher Salzsäure unter Vermittlung zweier Kupferbleche auf der Anode schneeweiße, mikroskopische Tetraeder von Kupferchlorür erhielt, während sich gleichzeitig auf der Kathode sehr schwammiges Kupfer absetzte, welches nach dem Waschen beim Kochen mit Chlorkalklösung anfänglich reinen Sauerstoff, zuletzt aber ein, eine Flamme zum Verlöschen bringendes Gas entwickelte.

Daß bei der Elektrolyse gewisse Metallsalzlösungen, namentlich von Blei und Mangan auf der Anode Metallsuperoxyde abscheiden, war schon früher beobachtet worden und wurde auch bereits erwähnt. Systematische Untersuchungen darüber gehören indessen erst späteren Zeiten an.

1848 macht Hittorf[2]) auf die Superoxyde der Alkalien aufmerksam, die man erhalte, wenn man leicht schmelzbare Sauerstoffsalze derselben in geschmolzenem Zustande elektrolysiert; 1854 macht Osann[3]) Versuche mit Blei-, Nickel-, Silbersuperoxyd; 1868 studiert Wöhler[4]) die Verhältnisse bei den edlen Metallen und namentlich denen der Platingruppe. Er findet, daß durch den Strom eine Silberanode sich schnell mit Superoxyd bedeckt, wenn als Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser oder Natriumsulfatlösung verwendet wird, während sich in Kaliumnitratlösung die ganze Flüssigkeit schnell mit hellbraunem Silberoxyd füllt; in einer Lösung von Ferrocyankalium belegt sich das Silber mit weißem, amorphem Ferrocyansilber; in einer Lösung von Kaliumbichromat mit rötlichschwarzem, fein kristallisiertem chromsauren Silber. Palladium erhält auf der Anode einen Superoxyd-, auf der Kathode einen Metallschwammüberzug; Thallium bildet schwarzes Oxyd; Osmium und Ruthenium liefern Osmium- und Ruthensäure, die, wenn man als Elektrolyten Natronlauge anwendet, mit tief gelber Farbe in Lösung gehen.

Bei der Elektrolyse von Wismutnitrat entsteht an der Platinanode Wismutsuperoxyd und sehr viel Ozon[5]).

---

[1]) Journ. prakt. Chem. II, 2, p. 135.
[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 72, p. 481.
[3]) Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. 5, p. 71. — Pharm. Zentr. 1854, p. 595.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 146, p. 263 u. 375.
[5]) Böttger, Polyt. Notizbl. 25, p. 320; s. noch Wernicke, Ueber die durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde, Journ. prakt. Chem. II, 2, p. 419.

Das Ozon entsteht oft bei Elektrolysen. 1840 sagt Schönbein[1]: „Seit einer Reihe von Jahren habe ich bei meinen elektrochemischen Untersuchungen häufig Gelegenheit gehabt, während der Elektrolyse des Wassers überall und in der Nähe der Zersetzungszelle einen Geruch zu bemerken, der mit demjenigen die größte Aehnlichkeit hat, welcher sich während des Ausströmens von gewöhnlicher Elektrizität aus Spitzen kundgibt ... Der Geruch wird nur an der positiven Elektrode entbunden ..., es läßt sich das riechende Prinzip in wohlverschlossenen Gefäßen beliebig lange aufbewahren. Die Entwicklung des riechenden Wesens ist von folgenden Umständen abhängig: 1. von der Natur des Metalles, welches als positive Elektrode dient, 2. von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit und 3. von der Temperatur dieser Flüssigkeit oder der Elektrode." Als Elektrodenmaterial findet er nur Platin und Gold geeignet, während leichter oxydierbare metallische Körper und die Kohle unbrauchbar sind; als Elektrolyt verwendbar ist destilliertes Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch reiner Salpetersäure, schwefelsaurem Natrium, phosphorsaurem Kalium oder salpetersaurem Kalium versetzt ist. Bei Gegenwart von oxydierbaren Substanzen wie Oxydulverbindungen entsteht der Geruch nicht. Die weitere Untersuchung dieses riechenden Prinzips führt Schönbein zu der Ueberzeugung, daß er es mit einem eigentümlichen Körper zu tun hat, für den er den Namen Ozon vorschlägt.

Meidinger[2]) stellte 1853 fest, daß bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure stets Ozon und Wasserstoffsuperoxyd entstehen; die Menge des letzteren ist umso größer, je konzentrierter die Säure, und je niedriger die Temperatur ist. Meidinger spricht sogar die Ansicht aus, daß sich die technische Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd auf elektrolytischem Wege lohnen würde.

St.-Edme[3]), welcher 1864 die Ozonbildung bei der Elektrolyse beobachtete, fand, daß nur verdünnte Schwefelsäure, nicht aber konzentrierte oder angesäuertes Wasser Ozon liefern; daß geschmolzene Chromsäure und sehr verdünnte Chromsäurelösungen, gelöste glasige Phosphorsäure, selbst in konzentrierter Lösung, und ebenso Lösungen von gereinigtem Kali und Natron nur Sauerstoff, daß dagegen gesättigte Chromsäurelösung, schwach befeuchtete, glasige Phosphorsäure und ebensolches Kali und Natron Ozon liefern[4]).

H. Mac Lood[5]) stellte 1886 fest, daß die größte Menge Ozon bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,2 bis 1,25 gebildet wird.

Eine ähnliche „aktive" Modifikation des Wasserstoffs, einen „Ozonwasserstoff" glaubte Osann[6]) gleichzeitig bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure zu erhalten.

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **50**, p. 616.

[2]) Meidinger, Ann. Chem. Pharm. **11**, p. 57 (1853).

[3]) Compt. rend. **59**, p. 291; s. a. Osann, Verh. Würzb. phys.-med. Ges. 1859, **10**, p. 3; ferner Fremy und Becquerel, Ann. chim. phys. **25** (1852); Baumert, Pogg. Ann. Phys. **84**, Heft 1.

[4]) Cf. Lieben u. Janeczek, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, p. 1018.

[5]) Chem. News **58**, p. 306.

[6]) S. darüber Verh. Würzb. phys.-med. Ges. 1857, 8, p. 180; 1858 v. 30. Okt.; **10**, p. 3 (1859). — Pogg. Ann. Phys Chem. **95**, p. 311; **97**, p. 327; **122**, p. 616.

Die Veränderungen, welche die Schwefelsäure unter dem Einflusse des elektrischen Stromes erleidet, sind überhaupt vielfach Gegenstand der Beobachtung bis in die neueste Zeit gewesen. Erwähnung soll hier noch eine Untersuchung von Geuther[1]) finden. Danach wird reine, wasserfreie Schwefelsäure durch einen Strom von 14 Bunsen-Elementen nicht zerlegt; die Zerlegung erfolgt aber nach dem Vermischen mit Schwefelsäurehydrat. Bei einer Mischung aus 4 Teilen wasserfreier und 1 Teil Hydratschwefelsäure entwickelt sich am positiven Pole viel Sauerstoff, am negativen Pole dagegen kein Gas; die anfänglich bei dem Versuche bräunlichgelbe Flüssigkeit wird im Schenkel des positiven Poles farblos, während im anderen Schenkel nach einiger Zeit von der negativen Seite blaue Streifen aufsteigen.

Ein Gemisch aus 3 Teilen wasserfreier und 1 Teil destillierter Säure leitete den Strom besser; es wurde mehr Sauerstoff abgeschieden, auch zeigte sich am negativen Pole etwas Gas und vermehrte blaue Streifen, so daß der ganze Schenkel schön blau erschien, während gleichzeitig Schwefeldioxyd auftrat; die Erscheinung war mit bemerkenswerter Temperaturerhöhung verbunden, die ihrerseits die blaue Färbung beeinträchtigte; es zeigte sich dann in der Tat, daß durch Eintauchen des negativen Schenkelrohres in auf 60° erwärmtes Wasser die blaue Färbung völlig verschwand, um aber beim Abkühlen wiederzukehren.

Aus dem Auftreten der blauen Färbung schließt Geuther auf eine Abscheidung von Schwefel an der Kathode, der darauf mit der charakteristischen Farbe von der wasserfreien Schwefelsäure aufgenommen wird.

Die neuesten Untersuchungen haben mit der Herstellung von Persulfaten und der aus ihnen entstehenden Monosulfopersäure der Technik wichtige und eigenartige Oxydationsmittel in die Hände gespielt.

Hier kann auch gleich der Zerlegung der schmelzbaren Molybdänsäure und der Reduktion der Vanadinsäure zu den dunkel stahlblauen Kristallen VO^2 durch Buff gedacht werden[2]).

Werfen wir einen raschen Blick auf die elektrolytische Abscheidung der Halogene und die Darstellung von Chlorverbindungen, die in neuester Zeit sich zum Großbetriebe entwickelt hat, so finden wir die Methoden dafür auch bereits in ferner Vergangenheit.

Simon stellte wohl zuerst 1801 Chlor auf galvanischem Wege her[3]); er füllte zwei Röhren, die unten durch einen Streifen mageren Rindfleisches verbunden waren, mit destilliertem Wasser, versah sie mit Korkstöpseln und Golddrähten und setzte sie der Einwirkung von 50 Volta-Schichtungen aus. Er erhielt so neben Wasserstoff und Sauerstoff eine wässerige Lösung, welche eigentümlich roch, bleichend wirkte, Höllensteinlösung käsig fällte, kurz, alle Reaktionen des Chlors gab.

Aehnliche Beobachtungen wurden dann in der Folge von vielen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **109**, p. 129.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **110**, p. 257.
[3]) Gilb. Ann. **8**, p. 36.

anderen gemacht, so von Pfaff[1]), Erdmann[2]), Bökmann[3]), Desormes[4]) etc.

Die elektrolytische Ueberführung von Kaliumchlorid in Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat aufgefunden zu haben, ist wiederum ein Verdienst von Berzelius (s. o.). Kolbe bestätigte 1847[5]) die Versuche und erweiterte sie dadurch, daß er durch Elektrolyse von Unterchlorsäure die freie Chlor- und Ueberchlorsäure gewann. Nach Tommasi werden angesäuerte Lösungen von Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat reduziert, während nicht angesäuerte Lösungen in Kali und freie Säure zerfallen[6]).

Kolbe studierte gleichzeitig die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Chlorammonium, bei der bereits Daniell[7]) zu dem bemerkenswerten Resultate gekommen war: „das salzsaure Ammon ist ein Elektrolyt, dessen zusammengesetztes Kation aus 4 Aeq. H und 1 Aeq. N besteht, so daß sein elektrolytisches Symbol $Cl^2 + (N^2, 4H^2)$ ist, was die von Berzelius aufgestellte Hypothese (cf. o.), nach welcher Ammonium $(N^2, 4H^2)$ die metallische Basis der Ammoniaksalze ist, bestätigt."

Kolbe findet, daß konzentrierte Lösungen von Salmiak an der Anode in kleinen Tröpfchen Chlorstickstoff[5]) absetzen, welche bei Berührung der Elektroden mehr oder weniger heftig explodieren.

Die Schwierigkeit, diese so lange bekannten Methoden der Zerlegung der Alkalichloride praktisch verwendbar zu machen, lag nicht nur in dem elektrolytischen Vorgange, sondern darin, daß man kein Material hatte, welches auf die Dauer den Angriffen von Aetzkali und Chlor widerstehen konnte. Zellen, Elektroden und Diaphragmen fielen stets rasch der Zerstörung anheim, und erst die neueste Zeit hat die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten zu meistern verstanden. Heute betreiben eine erhebliche Anzahl von Fabriken die elektrolytische Gewinnung von Chlor — als Bleichflüssigkeit, flüssiges Chlor oder Chlorkalk —, Alkali und Karbonat in mehr oder weniger großem Maßstabe.

Kurz erwähnt mag noch werden, daß der galvanische Strom Lösungen von Chlor, Brom und Jod sowie von den Halogenwasserstoffsäuren in Wasser zur Ueberchlor-, Ueberbrom- und Ueberjodsäure zu oxydieren vermag[8]).

Interessant sind die Versuche, welche darauf abzielten, das Fluor elektrolytisch abzuscheiden. Es ist ganz selbstverständlich, daß diese Versuche weit zurückreichen; indessen waren die Resultate nicht so, daß sie hier Erwähnung verdienten. Etwas glücklicher darin war Fremy[9]).

Er schmolz in einem Platintiegel Fluorcalcium und elektrolysierte dasselbe; dabei schied sich am negativen Pole Calcium ab, welches an der Luft verbrannte, während am positiven Pole ein lebhaftes Brausen von entweichendem Fluor zu konstatieren war.

---

[1]) Gilb. Ann. **7**, p. 250.
[2]) Ebenda **11**, p. 214.
[3]) Ebenda **8**, p. 138.
[4]) Crells Ann. 1803. **1**, p. 108.
[5]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **49**. p. 393.
[6]) Tommasi, Bull. Soc. chim. Paris **45**, p. 144.
[7]) Daniell, Ann. Chem. Pharm. **36**, p. 37.
[8]) Riche, Compt. rend. **47**, p. 348.
[9]) Fremy, Comp. rend. **40**, p. 965.

Bei einem anderen Versuche schmolz er in einer tubulierten Platinretorte Fluorkalium und tauchte durch den Tubus einen Platindraht als Anode in die Schmelze, während die Gefäßwandungen mit dem negativen Pole in Verbindung waren; der Draht verwandelte sich allmählich in Fluorplatin, dieses in Platinschwamm, und es entwickelte sich dabei ein Gas, welches stark roch und das Wasser zersetzte, in welchem sich danach Fluorwasserstoff befand.

Bartoli und Papasogli elektrolysierten 1889 eine konzentrierte Lösung von Fluorwasserstoff unter Anwendung von Kohleelektroden[1]; dabei wurden diese angegriffen und traten in die Reaktion ein; die Anodenkohle zerfiel und gab nach dem Behandeln mit unterchlorigsaurem Natrium: Fluornatrium, Mellithsäure und Derivate derselben. Uebrigens lieferte unter denselben Umständen Antimonsäure Mellithsäure und andere Benzokarbonsäuren.

Die Abscheidung des Fluors und die Feststellung seiner Eigenschaften ist dann Moissan auf elektrolytischem Wege wirklich geglückt (s. Fluor).

Kurz hingewiesen soll nur hier auf die Hitzewirkungen des elektrischen Stromes werden, deren schon früher einmal gedacht worden ist, und die in der elektrochemischen Wissenschaft und Industrie unserer Tage vielversprechende Erfolge aufzuweisen haben.

Sobald man anfing, sich mit elektrischen Strömen und ihrer Anwendung zu beschäftigen, bemerkte man auch die Wärmewirkung derselben, und wir hören sogleich von Glühversuchen, die mit Drähten der verschiedensten Metalle, von Schmelz- und Verbrennungserscheinungen, die mit Hilfe des Volta-Bogens in Szene gesetzt wurden. Die Literatur jener Zeit ist reich an derartigen Mitteilungen und weist auch manches hübsche Experiment auf; doch würde es zu weit führen, hier darauf näher einzugehen. Was uns in diesem Augenblicke interessiert, ist, daß Davy im Jahre 1808[2]) eine Verbindung von Kalium und Kohle, ein Kaliumkarbid, beschreibt; diesem ersten Karbide folgten dann allmählich weitere, die teils Davy, vor allem aber Wöhler in den 60er Jahren aus Kohle und Erden mittels elektrischer Hitze darstellte. Auch das Calciumkarbid und seine Eigenschaft, mit Wasser unter Acetylenentwicklung zu zerfallen, war Wöhler[3]) wohlbekannt. Größere Mengen solcher Karbide herzustellen, hat aber in neuester Zeit erst Moissan gelehrt, dem es mit seinem elektrischen Schmelzofen auch glückte, Kohle in Diamant umzuwandeln, sowie eine Reihe von Metallen, wie Silicium, Zirkonium, Titan, Molybdän, Chrom, Vanadium u. a. m. aus ihren Oxyden und Kohle zu gewinnen. Das Kapitel „Kohlenstoff und Karbide“ und das „Metalle“ wird darüber näheren Aufschluß geben.

An dieser Stelle sei noch der Versuche von A. Buff und A. W. Hofmann[4]) aus dem Jahre 1860 gedacht, welche Gase und Dämpfe von Flüssigkeiten auf vierfach verschiedene Weise durch elektrisches Glühen zersetzten; einmal durch Einwirkung eines kräftigen Funkenstromes

---

[1]) Bartoli u. Bapasogli, L'Orosi **11**, p. 397. — Chem. Zentralbl. **1889**, **1**, p. 178.
[2]) Davy, Gilb. Ann. **35**, p. 436.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **124**, p. 220.
[4]) Buff u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **113**, p. 129.

mit dem Ruhmkorff-Apparate; dann durch elektrisches Glühen einer Platinspirale, einer Eisenspirale und durch den Flammenbogen. So zersetzten sie Ammoniak und Amine, Cyan, Stickoxydul und Stickoxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Methan, Aethan, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Chlorwasserstoff und Fluorsilicium.

Aehnliche Versuche machten 1871 Mulder und Embden[1]).

W. Löb[2]) führte im Kohlenlichtbogen bezw. mit Hilfe elektrisch glühender Metalldrähte Nitrotoluol bei Gegenwart von Wasser in Anthranilsäure neben Salizylsäure und Kresol, Benzol in Diphenyl, Anilin in Diphenylamin, Karbazol etc. über.

In neuester Zeit sind die unter dem Einfluß der stillen Entladung zu stande kommenden Reaktionen von verschiedenen Seiten eifrig studiert und mit Recht, denn sie sind wohl berufen, für manches Rätsel die Lösung zu geben und den Aufbau wichtiger Verbindungen zu vermitteln. In dieser letzteren Beziehung sei nur daran erinnert, daß sich der Stickstoff unter dem Einfluß der dunklen Entladung mit Sauerstoff vereinigen läßt, und daß sich auf dieser Reaktion bereits ein in größeren Dimensionen unternommener Versuch zur Herstellung von Salpetersäure gegründet hat. Wir werden bei der Besprechung des Stickstoffs (s. dort) darauf zurückkommen und die Verdienste der an dem Ausbau dieser Synthese beteiligten Forscher (Lord Rayleigh, F. v. Lepel, Berthelot, Siemens & Halske u. a.) würdigen. An dieser Stelle sei nur erwähnt, daß Berthelot gelegentlich der Trennung von Argon und Stickstoff[3]) durch Ueberführung des letzteren in Sauerstoffverbindungen mit Hilfe dunkler Entladungen eine Beobachtung machte, nach welcher die erste zwischen den beiden Elementen geschlossene Verbindung N^2O^3 ist, die in zweiter Linie dann zu NO^2 oxydiert wird[4]).

Eine Fülle von Beobachtungen lieferte das Studium organischer Verbindungen und ihrer Bildung unter der Wirkung der dunklen Entladung, Beobachtungen, die das Interesse des Chemikers nicht nur, sondern in gleicher Weise das des Physiologen, ja des Naturforschers überhaupt in Anspruch nehmen. So stellten Losanitsch und Jovitschitsch[5]) die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser, von Formaldehyd aus Kohlenoxyd und Wasserstoff fest, Kohlendioxyd und Wasser lieferten Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd. Kohlenoxyd und Methan gingen in Aldehyd bezw. Aldol, Kohlenoxyd und Ammoniak in Formamid über; Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff ergaben das Monosulfid CS und Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd ebenfalls CS neben COS. Stickstoff und Wasser ergeben, wie schon 1878 Berthelot festgestellt hat, Ammoniumnitrat. Ist diese letztere Reaktion für die Ernährung der Pflanzenwelt von höchster Bedeutung, so erinnert Berthelots Fest-

---

[1]) Mulder u. Embden, Zeitschr. f. Chem. N. F. **14**, p. 312.

[2]) W. Löb, Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 775 u. 777 (1902); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 915 (1900); s. a. Lepsius, daselbst **23**, p. 1418, 1637, 1642 (1900).

[3]) S. a. Ramsay u. Lord Rayleigh, Phil. Trans. London **186**, p. 216; Lord Rayleigh, Journ. chim. soc. p. 71 (1897); Becker, Zeitschr. f. Elektr. **9**, p. 600.

[4]) Compt. rend. **129**, p. 137 (1899).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, p. 135 (1899); s. a. A. de Hemptinne, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **34**, p. 269.

stellung der Bildung von Kohlenhydraten[1]) aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und überschüssigem Wasserstoff lebhaft an die zu gleichem Ziele gelangenden physiologischen Pflanzenreaktionen. Ist neben CO, CO^2 und H noch N vorhanden, so entstehen stickstoffhaltige Verbindungen, die mit der Cyanwasserstoffsäure und ihren Hydraten, speziell der Harnstoff- und Xanthinreihe korrespondieren. Auch die Zellulose verbindet sich mit Stickstoff!

Bereits 1859 stellte Berthelot den einfachsten Kohlenwasserstoff, das Acetylen, aus den Elementen her, indem er zwischen Kohlespitzen den Lichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen ließ[2]). 1898 untersuchte er das Verhalten der Kohlenwasserstoffe bei der Glimmentladung und fand, daß diejenigen der Reihe C_nH_{2n-2} sich, ohne Wasserstoff abzugeben, polymerisieren; die Aethylenkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} bilden Stoffe $(C_nH_{2n})_m - H^2$, in denen $m = 4$ oder 5 ist, zyklische Kohlenwasserstoffe von einer den Camphenen ähnlichen empirischen Zusammensetzung; dieselben oder ähnliche Substanzen entstehen aus Methankohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}. Mit Stickstoff verbinden sich alle Kohlenwasserstoffe zu vermutlich zyklischen Polyaminen[3]). Ebenso nehmen Alkohole, Ester[4]) und organische Säuren[5]) Stickstoff auf. Die Aldehyde binden den Stickstoff ebenfalls und zwar bilden sie kondensierte Produkte, Amide und Amine von der Reihe der Aldehyd-Ammoniakderivate, besonders Glykosine, Glyoxaline und wasserstoffarme Polyamine. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wie auch die Mengen des aufgenommenen Stickstoffs sind sehr verschieden. Auch die meisten organischen Stickstoffverbindungen, sogar das Albumin, addieren noch Stickstoff, um Polyamide, Polyamine und andere Kondensationsprodukte zu bilden[6]).

So wird der träge Stickstoff durch die „stillen" elektrischen Einwirkungen belebt und zur Teilnahme an den Wandlungen der Materie genötigt. Auch das Argon, der noch indifferentere Begleiter des Stickstoffs in der Luft, vereinigt sich unter der Wirkung der dunkeln Entladungen mit einer Reihe organisch-aromatischer Substanzen, wie Benzol, Toluol, Benzonitril, Anisol, Cymol, Anilin u. a., unter mehr oder weniger hellen, intensiv grünen Lichterscheinungen[7]).

Diese künstlich durch Elektrizität geschaffenen Reaktionsbilder werden selbstverständlich auch in der Natur auftreten, wo das Reagenz die atmosphärische Elektrizität zwischen Erde und Wolken oder zwischen Luftschichten verschiedener Höhe ist, oder wo es durch Spannungsdifferenzen, die durch starkes Temperaturgefälle zu stande kommen, gegeben wird. Bei exothermen Reaktionen braucht die Entladung nur die Reaktion einzuleiten, während bei endothermen natürlich die Entladungen fortwährend Energie nachliefern müssen[8]).

---

[1]) Compt. rend. **126** p. 609.
[2]) Ann. chim. phys. IV, **13**, p. 143.
[3]) Compt. rend. **126**, p. 567.
[4]) Daselbst **126**, p. 616.
[5]) Daselbst **126**, p. 681.
[6]) Daselbst **126**, p. 775; s. a. p. 691.
[7]) Berthelot, Compt. rend. **124**, p. 113 u. 528 (1897); **129** p. 71, **133**, 137 u. 378 (1899).
[8]) Berthelot, Daselbst **131**, p. 772 (1900).

So kurz und gedrängt auch der vorstehende Abriß der Entwicklung der angewandten Elektrochemie ist, er gibt jedenfalls ein Bild davon, wie das neue Agens, der galvanische Strom, sich schnell zu einer Kraft entwickelte, die sich auf den verschiedensten Gebieten der unorganischen Chemie zu betätigen beflissen war und hier auch schon nach kurzer Zeit auf schöne, ja glänzende Erfolge blicken konnte.

Ganz anders lagen die Dinge auf dem Gebiete der organischen Chemie. Die eigentümlichen Anschauungen über die organischen Verbindungen, über ihre Bildung und Entstehung, die noch jahrzehntelang im 19. Jahrhundert die Herrschaft führten, waren nicht geeignet, dazu anzuspornen, die erfolgreichen Versuche aus dem toten Mineralreiche in die „Welt des Lebens" zu übertragen; dazu kam, daß die äußerst dürftigen Kenntnisse und Vorstellungen über die organischen Verbindungen solche Versuche auch nicht einmal sonderlich interessant erscheinen lassen mußten. Da ist es kein Wunder, daß wir nur verhältnismäßig wenig historische Notizen über elektrochemische Arbeiten in der organischen Chemie zu geben haben.

Nachdem man angefangen hatte, die Wirkungen des galvanischen Stromes auf Wasser und wässerige Lösungen zu beobachten, war es naheliegend, auch den Alkohol ähnlichen Versuchen zu unterwerfen. So sehen wir 1803 Davy[1]) und dann auch andere Forscher feststellen, daß Alkohol um so schlechter den Strom leitet, je weniger Wasser er enthält, wir erfahren wohl auch von beobachteten Zersetzungserscheinungen. Indessen man ging diesen schwierigeren Verhältnissen nicht auf den Grund; erst 1840 finden wir eine umfangreiche Arbeit von Lüdersdorff[2]), die nach mancher Richtung hin Interesse hat. Nach seinen Beobachtungen wird absoluter Alkohol (0,789 spez. Gew.) zwischen Platinelektroden kaum zersetzt, sondern unverändert zurückerhalten. Alkohol vom spez. Gew. 0,809 entwickelt nur am negativen Pole Gas, welches mit blauer Flamme brennt; der Alkohol nimmt einen eigentümlichen Geruch und saure Reaktion an.

Ein Gemisch von 3 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Wasser gibt nach 12stündiger Elektrolyse zwischen Platinelektroden ein Destillat von 0,84 spez. Gew., welches säuerlich schmeckt, aber einen durchdringenden Aethergeruch und auch Aethergeschmack zeigt, während der Rückstand stark sauer reagiert, ätherartig und nach Essigsäure riecht.

Bei einer Wiederholung des Versuches zwischen Blei- oder Zinkelektroden blieb der Alkohol unverändert.

Bei der Elektrolyse von 2 Teilen rauchender Salzsäure und 1 Teil Alkohol (0,789 spez. Gew.) zwischen Platindrähten teilt sich die Flüssigkeit nach 14 Stunden in zwei Schichten, deren untere, welche den positiven Pol umgibt, blaßgelb, deren obere farblos ist; letztere vermehrt sich auf Kosten der unteren fortwährend. Das entwickelte Gas scheint Wasserstoff oder „gekohlter Wasserstoff" zu sein. Wurde die Flüssigkeit auf eine Porzellanschale gegossen, so trennte sie sich schnell in zwei Schichten, von denen die eine farblos, sehr liquid, von äußerst gewürzhaftem, süßlichem Geschmack war und den intensivsten Aether-

---

[1]) Gilb. Ann. Phys. Chem. **12**, p. 356.
[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **19**, p. 77.

geruch verbreitete. Die Flüssigkeit verdunstete an der Luft schnell, worauf eine geruchlose, dickflüssige, hochschwefelgelbe, rauchende Flüssigkeit zurückblieb.

Aehnliche Versuche machte Lüdersdorff noch mit Mischungen von Alkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration; bei Anwendung von Nordhäuser Vitriol oder Schwefeltrioxyd erhielt er nach Knoblauch riechende Oele.

Aehnlichen Untersuchungen begegnet man dann und wann; so bei Ritchie und Connell[1]) und bei Kolbe[2]); 1864 konstatiert — in Ergänzung der Lüdersdorffschen Beobachtungen — Jaillard, daß bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung Aldehyd gebildet wird[3]); und 1886 findet Habermann[4]) bei denselben Untersuchungen an der Kathode Wasserstoff nebst kleinen Beimengungen anderer Gase und in der elektrolysierten Flüssigkeit Aldehyd und bei länger fortgesetzter Elektrolyse ein dem Aldehydharz ähnliches Harz und Aethylschwefelsäure. Ein Gemisch von Alkohol und Kaliumacetat geht durch galvanische Wirkung in Wasserstoff, Aethan und äthylkohlensaures Kali über, während sekundär wenig Kohlendioxyd und Essigäther gebildet werden.

Aehnliche Resultate ergab die Elektrolyse von Methyl-, Propyl- und Butyl-Alkohol.

Endlich fanden D'Almeida und Dehérain[5]), daß die Elektrolyse einer Mischung von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure zwischen Platinelektroden mit fünf großen Bunsen-Elementen zur Bildung von Aldehyd, Essigsäure und Ameisenäther, sowie von Ammoniak und Aminbasen führte.

An derartige Versuche schlossen sich häufig ähnliche mit Aether, doch ohne zu greifbaren Resultaten zu führen.

Von Interesse ist, daß der Aldehyd, wie bei der elektrolytischen Oxydation von Alkohol, auch aus Chloral durch den galvanischen Strom neben einem sauren Körper gebildet wird, während gleichzeitig Wasserstoff und Chlor frei werden[6]).

Weit interessanter als diese Resultate sind die zahlreicheren Arbeiten über die Elektrolyse organischer Säuren, zumal man versuchte, dieselbe heranzuziehen zur Stütze der Theorien über die Konstitution der organischen Verbindungen. Es ist hier nicht der Ort, darauf näher einzugehen; doch eine kurze Andeutung wird nicht unwillkommen sein.

Kolbe[7]) glaubte, da die Elektrolyse von organischen Säuren ihn zu Kohlenwasserstoffen geführt hatte, der Zerfall derselben durch den galvanischen Strom könne nur so gedeutet werden, daß dabei die zu Grunde liegenden Radikale frei werden; so sollte Essigsäure das Radikal Methyl, Valeriansäure „Valyl" u. s. w. abscheiden, die sich eventuell verdoppelten.

---

[1]) Journ. de chim. méd. 1835, p. 511.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 257 (1849).
[3]) Jaillard, Compt. rend. **58**, p. 7203.
[4]) Habermann, Mon. f. Chem. **7**, p. 529.
[5]) Compt. rend. **51**, p. 214.
[6]) Tommasi, Bull. Soc. chim. Paris **45**, p. 144 (1885).
[7]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 257 ff.; **113**, p. 244. — Kolbe und Kempf, Journ. pr. Chem. **2**, p. 4, 46.

Diese Anschauung rief eine lebhafte Diskussion hervor, an der sich namentlich Kekulé, Berthelot, Wurtz — welcher bei dieser Gelegenheit Mischungen zweier fettsaurer Salze elektrolysierte und dadurch die Vereinigung der dabei entstehenden verschiedenen elektrolytischen Reste zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erzielte — Schützenberger[1]), Bourgoin[2]) beteiligten, und welche zu einigen allgemeinen Sätzen über die elektrolytische Zerlegung der organischen Säuren führte.

So spricht Bourgoin aus, daß die Elektrolyse organischsaurer Salze genau wie die anorganischer verläuft nach dem Schema

$$SK = S(\text{äure am} +) \text{ und } K(\text{alium am} - \text{Pol}).$$

Unter geeigneten Bedingungen entstehen am positiven Pole aus den abgeschiedenen Säuren sekundäre Produkte, wobei man drei Reihen von Erscheinungen zu beachten hat; einmal den normalen Verlauf, der am negativen Pole Wasserstoff oder Metall, am positiven Pole die übrigen Elemente der Säure oder des Salzes ausscheidet; alsdann die charakteristische Reaktion der organischen Säure, welche durch Oxydation am positiven Pole gebildet wird, und die entweder den Kohlenstoff oder den Wasserstoff oder beide ergreift. Schließlich treten außer dieser normalen Reaktion noch andere ein von tiefergehender, sekundärer Natur, die eventuell sogar zur vollständigen Verbrennung der Säure führen können[3]).

Bourgoin ist zu dieser Ansicht gekommen durch das Studium der Elektrolyse von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Benzoesäure, Akonitsäure[4]) unter verschiedenen Verhältnissen. Als Zersetzungsprodukt dieser Säuren treffen wir fast stets Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, dann Kohlenwasserstoffe wie Aethan und Homologe, Aethylen und Acetylen an.

Hinzufügen können wir, daß die Elektrolyse von Itakonsäure zu Kohlendioxyd, Allylen, Akrylsäure und Mesakonsäure, die von Citrakonsäure zu denselben Produkten und die von Mesakonsäure zu Kohlendioxyd, Allylen, Akrylsäure und Itakonsäure[5]) führt, und daß aus Cyanessigsäure durch den galvanischen Strom Aethylencyanür gebildet wird[6]).

Es dürfte wohl interessieren, zu sehen, wie Kekulé[7]) sich den Reaktionsverlauf bei der Elektrolyse organischer Säuren vorstellte; er spricht sich darüber im Jahre 1864 unter Zugrundelegung besonders der zweibasischen Säuren folgendermaßen aus: „Wenn der galvanische Strom auf die wässerige Lösung des Salzes einer organischen Säure einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pole das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden, und

---

[1]) Bull. Soc. chim. Paris. N. S. **9**, p. 1.

[2]) Bull. Soc. chim. Paris. N. S. **9**, p. 34, 301, 427; **10**, p. 3, 206. — Compt. rend. **65**, p. 892, 1144; **67**, p. 94.

[3]) S. noch Bourgoin, Compt. rend. **70**, p. 191.

[4]) Bull. Soc. chim. Paris **9**, p. 103.

[5]) Clarland, Journ. pr. Chem. N. F. **7**, p. 142.

[6]) Moore, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, p. 519.

[7]) A. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 79 (1864).

es findet gleichzeitig an der Kathode Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molekularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pole hingeschoben und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten. Er kann entweder, wenn das organische Molekül unmittelbar mit der Elektrode in Berührung steht, direkt in einfachere Bestandteile zerfallen; er kann anderseits, wenn das organische Salz durch Wasser von der Elektrode getrennt ist, zersetzend auf dieses einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt und gleichzeitig die organische Säure regeneriert, die sich deshalb an der Anode anhäuft.

Die Zersetzung der organischen Säuren kann dabei immer als sekundäre Reaktion angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine oxydierbare Substanz zugegen gewesen wäre. Die Produkte dieser Zersetzung lassen sich daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus folgenden Betrachtungen voraussehen.

Der am positiven Pole verwendbar werdende Sauerstoff muß dem Wasserstoff äquivalent sein, der am negativen Pole in Freiheit gesetzt wird; er muß also auch äquivalent sein der Menge Metall, die im organischen Salze enthalten ist; und er wird mithin direkt durch die Basizität der Säure angezeigt. Da ferner ein Molekül Wasser die zur Oxydation von zwei Aequivalenten Metall nötige Menge Sauerstoff liefern kann, so sieht man leicht, daß bei zweibasischen Säuren die Reaktion zwischen einem Molekül Wasser stattfinden kann, daß bei einbasischen Säuren dagegen zwei Moleküle des organischen Salzes mit einem Molekül Wasser in Wirkung treten müssen u. s. w.

Die Basizität einer Säure wird nun außerdem ausgedrückt durch die Anzahl derjenigen Sauerstoffatome, die direkt und vollständig an Kohlenstoff gebunden, nach der Ausdrucksweise der Typentheorie im Radikal enthalten sind. Man hat also in der Anzahl der so gebundenen Sauerstoffatome oder, wenn man will, in der Anzahl der Karbonylradikale einen zweiten Maßstab für den Grad der Oxydation. Man weiß ferner, daß der durch zwei seiner Verwandtschaftseinheiten an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff (Radikal Karbonyl) sich bei vielen Reaktionen von der organischen Gruppe loslöst, daß er bei Oxydation z. B. als Kohlensäure austritt. Man kann daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, daß er auch bei elektrolytischer Oxydation als Kohlensäure abgeschieden wird, indem er den zur völligen Oxydation nötigen Sauerstoff der organischen Gruppe selbst entzieht.

Man sieht aus diesen Betrachtungen, daß aus der Basizität allein die folgenden Werte abgeleitet werden können:

1. Die Anzahl der Moleküle des organischen Salzes, die auf ein Molekül Wasser in Wirkung treten.

2. Die Menge der durch die Zersetzung entstehenden Kohlensäure.

3. Die Menge des am negativen Pole freiwerdenden Wasserstoffs. Daraus läßt sich dann die wahrscheinliche Zusammensetzung des Hauptproduktes herleiten.

Man könnte diese Betrachtung durch die folgende allgemeine Formel ausdrücken, in welcher n die Basizität der Säure bezeichnet:

$$C_{m+n}H_oM_nO_{p+n} + \frac{n}{2}\,H_2O = C_mH_oO_{p-n} + nCO_2 + \frac{n}{2}\,M_2O + \frac{n}{2}\,H_2.$$

Diese Formel ist direkt anwendbar, wenn die Säure zweibasisch (oder überhaupt paar-basisch) ist; alle Glieder müssen mit 2 multipliziert werden, wenn die Säure ein- (oder überhaupt unpaar-) basisch ist. Man hat dann:

$$2\,C_{m+n}H_oM_nO_{p+n} + n\,H_2O = 2\,C_mH_oO_{p-n} + 2\,n\,CO_2 + n\,M_2O + n\,H_2.$$

Ich lege diesen Formeln nicht mehr Wert bei als sie verdienen, und ich will für den Augenblick nur darauf aufmerksam machen, daß sie direkt andeuten, daß alle Säuren, deren Basizität ebenso groß ist wie ihre Atomigkeit, bei Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe erzeugen müssen.

Man könnte die Produkte der Zersetzung solcher organischen Säuren durch den Strom auch direkt aus den rationellen Formeln ableiten, z. B.

zweiatomig-zweibasische Säuren	einatomig-einbasische Säuren
$\dfrac{(C_nH_{2n})''}{\dfrac{(CO)_2.O_2}{M_2}}$	$\dfrac{(C_nH_{2n}+1)' \quad (C_nH_{2n}+1)'}{\dfrac{CO.O \quad\quad CO.O}{M \quad\quad\quad M}}$.

Es ist einleuchtend, daß diese Formeln nur dann die Zusammensetzung ausdrücken, wenn die Elektrolyse in voller Reinheit verläuft. Man sieht aber leicht ein, daß die Reaktion durch die mannigfachsten Umstände gestört oder gewissermaßen getrübt werden kann. Es ist zunächst denkbar, daß die Oxydation ganz aufhört, obgleich der Strom die Flüssigkeit durchstreicht. Es findet dies dann statt, wenn die Lösung allzu verdünnt ist und für zweibasische Säuren auch dann, wenn die Lösung am positiven Pole stark sauer geworden ist. Es ist weiter möglich, daß die Oxydation auf halbem Wege einhält, oder mit anderen Worten, daß der Rest des organischen Salzes sich nicht in die kleinst möglichen Gruppen spaltet, sondern daß Produkte einer weniger weit gehenden Zerstörung gebildet werden, die der angewandten Substanz noch näher stehen. Es kann endlich vorkommen, daß das nach den oben mitgeteilten Gleichungen entstehende Produkt sehr leicht zersetzbar oder oxydierbar ist; man kann dann die Bildung sekundärer Zersetzungsprodukte erwarten.

Was schließlich den am negativen Pole in Freiheit gesetzten Wasserstoff angeht, so kann derselbe sich entweder als Gas entwickeln, oder er kann chemisch auf die angewandte Substanz einwirken; der letztere Fall wird dann eintreten, wenn die organische Säure die Eigenschaft besitzt, sich additionell mit Wasserstoff verbinden zu können, oder wenn sie, wie die meisten Nitrokörper und einige andere Substanzen, durch naszierenden Wasserstoff reduziert werden kann."

Die Prüfung dieser theoretischen Ansichten geschah durch Elektrolyse folgender Säuren:

Bernsteinsäure sollte nach folgender Gleichung zerfallen:

$$C^4H^4Na^2O^4 + H^2O = C^2H^4 + 2\,CO^2 + Na^2O + H^2.$$

Bei Anwendung einer porösen Tonzelle lieferte eine konzentrierte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natrium unter Einwirkung des Stromes an der Kathode Wasserstoff und an der Anode ein Gemenge von Kohlendioxyd und Aethylen. Die Menge des letzteren nahm indessen rasch ab, während gleichzeitig Sauerstoff auftrat. Als nach

Beseitigung der porösen Zelle beide Elektroden ins Gefäß gebracht wurden, konnten nach dem Waschen des entwickelten Gemenges mittels Kalilauge und Hindurchleiten durch Brom im Laufe von drei Tagen 30 g reines Aethylenbromid erhalten werden.

Fumarsäure mußte theoretisch am positiven Pole Acetylen, am negativen Bernsteinsäure liefern:

$$C^4H^2Na^2O^4 + H^2O = C^2H^2 + 2CO^2 + Na^2O + H^2$$

$$\underset{\text{Fumarsaur. Natr.}}{C^4H^2Na^2O^4} + H^2 = \underset{\text{Bernsteins. Natr.}}{C^4H^4Na^2O^4}.$$

Unter Anwendung einer Tonzelle wurde an der Anode zu Anfang fast reines Acetylen erhalten, doch trat, sobald die Flüssigkeit sauer wurde, ein Gemenge von Acetylen und Sauerstoff auf. Nach Fortlassung der Tonzelle wurde wieder an der Anode Acetylen, an der Kathode Bernsteinsäure erhalten.

Maleïnsäure verhält sich wie die isomere Fumarsäure; sie gibt Acetylen und Bernsteinsäure neben einer sehr geringen Menge Fumarsäure.

Brommaleïnsäure soll sich nach der Theorie im Sinne folgender Gleichung zersetzen:

$$\underset{\text{Brommaleïnsaur. Natr.}}{C^4HBrNa^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Bromacetylen}}{C^2HBr} + 2CO^2 + Na^2O + H^2.$$

Das Bromacetylen ließ sich indessen bei der Ausführung der Elektrolyse nicht fassen; es entwickelte sich auch statt Kohlendioxyd an der Anode wesentlich Kohlenoxyd, so daß die tatsächliche Reaktion sich durch folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$C^4HBrNa^2O^4 + H^2O = HBr + 4CO + Na^2O + H^2.$$

Kolbe, Kekulé u. a. haben dann die Beobachtung gemacht, daß bei der Elektrolyse halogen-substituierter organischer Säuren die an der Anode auftretende Gruppe stets vollständig oxydiert wird. Dies erklärt N. A. Bunge[1]) dadurch, daß der an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff mit dem gleichfalls frei werdenden Halogen zu einer Säure zusammentritt, bei deren Zersetzungen durch den Strom dann weiterhin das auftretende Halogen oxydierend wirkt. Um nun den Wasserstoff zu oxydieren, benutzte er Quecksilberoxyd, welches er über das als Kathode dienende Quecksilber schichtete. Letzteres war nebst einer Lösung von Natriumkarbonat in der einen Hälfte des durch Pergamentpapier geteilten Glases untergebracht, in dessen anderer Hälfte sich die Lösung des Elektrolyten befand. Bunge erreichte auch wirklich mit dieser Anordnung seinen Zweck.

Indessen nicht nur analytisch, also zerlegend kann der elektrische Strom auf organische Säuren wirken, er kann auch ebensogut zu synthetischem Aufbau führen.

Da ist zunächst wohl interessant, daß Kohlendioxyd, kontinuierlich in die poröse Zelle eines Grove- oder Bunsen-Elementes geleitet, in Ameisensäure übergeht, welche sich sowohl in der inneren Zelle wie in der Außenflüssigkeit findet[2]).

---

[1]) N. A. Bunge, Chem. Zentralbl. 1893, 1, p. 970.
[2]) Royer, Compt. rend. 70, p. 731.

Wird eine Kaliumacetatlösung[1]) elektrolytisch zersetzt, so wandert K nach der Kathode und CH^3COO nach der Anode; ersteres gibt dann mit Lösungswasser KOH und H, während die Gruppe (CH^3COO) mit Wasser Essigsäure und Sauerstoff gibt nach dem Schema

$$(CH^3COO) + HOH = CH^3COOH + OH$$

resp.

$$2(CH^3COO) + H^2O = 2CH^3COOH + O;$$

bei sehr konzentrierter Lösung entstehen aber infolge Einwirkung auf ein zweites Acetion: Kohlendioxyd, Aethan und Methylacetat nach den Gleichungen

$$2(CH^3COO) = CH^3CH^3 + 2CO^2$$
$$2(CH^3COO) = CH^3COOCH^3 + CO^2.$$

Bei höheren Fettsäuren können auch ungesättigte Produkte gebildet werden, z. B. Aethylen aus Propionat:

$$2(C^2H^5COO) = C^2H^4 + CO^2 + C^2H^5COOH.$$

Der interessanteste Vorgang ist aber die Vereinigung zweier Alkylreste zu einem Kohlenwasserstoffe, wodurch die Synthese längerer Kohlenstoffketten sich bewerkstelligen läßt. Brown und Walker haben die Versuche für zweibasische Säuren durchgeführt[1]).

Salze von dem Typus R'COO.R''.COOK (worin R' ein einwertiges, R'' ein zweiwertiges Alkoholradikal bezeichnet) verhalten sich elektrolytisch wie Salze einbasischer Säuren, da die Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist. In konzentrierter Lösung und unter Anwendung von Platinelektroden erhielten Brown und Walker so aus Aethylkaliummalonat, dessen Anion die Gruppe ($C^2H^5.OOC.CH^2.COO$) ist, Bernsteinsäurediäthylester nach der Gleichung

$$2(C^2H^5.OOC.CH^2.COO) = C^2H^5O.CO.CH^2.CH^2.CO.OC^2H^5 + CO^2.$$

Aus dem Aethylkaliumsalze der Bernsteinsäure entsteht in analoger Weise Adipinsäurediäthylester

$$C^2H^5.O.CO.CH^2.CH^2.CH^2.COOC^2H^5;$$

in derselben Weise lieferte Aethylkaliumglutarat die Korksäure; ferner wurde auf demselben Wege die Sebacinsäure, die n-Dodekandikarbonsäure und eine Reihe Alkylbernsteinsäuren elektrolytisch aufgebaut.

Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, daß ungesättigte Säuren bei der Elektrolyse ihrer Aethylkaliumsalze keine synthetischen Produkte geben, und daß die aromatischen Säuren sich ähnlich verhalten, indem sie an der Anode fast vollständig oxydiert werden.

Das Aethylkaliumsalz der Weinsäure, sowie der Dibrombernsteinsäure und der Oxalsäure wird an der Anode tiefgreifend zersetzt.

Es scheint danach, daß die Methode der Elektrosynthese nur auf die Dikarbonsäuren der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe anwendbar ist.

Miller, Hofer, Moog und Fraas unterwarfen 1894 eine ganze

[1]) Alex. Crum Brown und James Walker, Ann. Chem. **261**, p. 107 und **274**, p. 41 (1890 u. 1893).

Reihe substituierter organischer Säuren der Elektrolyse [1]). Sie fanden, daß unter Einwirkung des Stromes der elektrolytische Rest der Hydroxysäuren auch bei hoher Konzentration der Oxydation anheimfällt. Die α-Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde oder Ketone; die oxydierende Wirkung variiert je nach der Konzentration der Lösung; der elektrolytische Rest der Glykolsäure — $COO.CH^2OH$ — wird in konzentrierter Lösung zu Kohlendioxyd und Formaldehyd, in verdünnter zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd oxydiert. Wenn der positive Elektrolyt neutral oder alkalisch wird, entsteht Aldol und Crotonaldehyd.

Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor.

So ergab die Elektrolyse von Glykolsäure: Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; die gewöhnliche Milchsäure lieferte Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd, Ameisensäure bezw. Aldol und Crotonaldehyd, und die Fleischmilchsäure ergab neben den beiden Gasen Acetaldehyd; aus α-Oxybuttersäure wurde Kohlendioxyd, Propionaldehyd und Ameisensäure; aus α-Oxyisobuttersäure Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Aceton; Weinsäure wurde fast ganz zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verbrannt und nur wenig Formaldehyd und Ameisensäure entstanden nebenbei.

In derselben Weise wurde der gleiche Reaktionsverlauf noch festgestellt bei der Hydrakrylsäure, der β-Oxybuttersäure, der Phenyl-β-Milchsäure, der Methylglykolsäure, der Glyzerinsäure, der Phenylglyzerinsäure, der Traubensäure und der Aethylweinsäure.

Mulliken [2]) unterwarf 1893 solche organische Körper der Elektrolyse, welche saure Eigenschaften besitzen, ohne Karboxylgruppen zu enthalten. Die unter starker Kühlung ausgeführten Reaktionen lieferten meist dieselben Körper in geringerer Ausbeute, die bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen entstehen; nur in einzelnen Fällen gab die Elektrolyse Anlaß zur Bildung von Körpern, die durch Jod nicht erhalten werden konnten. Aus Natriumdiäthylmalonsäureester entstand Aethantetrakarbonsäureäthylester, $\begin{matrix} CH.(COOC^2H^5)^2 \\ | \\ CH.(COOC^2H^5)^2 \end{matrix}$: aus der Natriumverbindung von Methantrikarbonsäuremethyläthylester wurde Aethanhexakarbonsäureäthylester, $\begin{matrix} C.(COOC^2H^5)^3 \\ | \\ C.(COOC^2H^5)^3 \end{matrix}$, erhalten. Aus Acetylaceton entstand Tetracetyläthan, $(C^2H^3O)^2CH.CH(C^2H^3O)^2$, bei der Elektrolyse von Acetessigester wurde Diacetylbernsteinsäureester gewonnen.

Endlich ist von W. v. Miller und Hans Hofer 1895 eine Reihe von Fettsäuren auf elektrochemischem Wege hergestellt worden [3]).

Von Interesse ist die elektrolytische Gewinnung von Chloroform.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 461.
[2]) Amer. Chem. Journ. **15**, p. 523. — Chem. Zentralbl. **2**, p. 563 (1893).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2427 (1895).

Bromoform und Jodoform aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd und Aceton[1]), sowie die sich daran schließende von Chloral und Halogenphenolen, die bisher zur elektrolytischen Darstellung einiger derartiger Substanzen für therapeutische Zwecke, wie z. B. Aristol, geführt haben.

Ein zweifellos großes Feld für seine Wirksamkeit findet der galvanische Strom in der Farbenchemie. Die ersten diesbezüglichen Versuche scheinen nicht früher als im Jahre 1862 bekannt geworden zu sein; da findet sich[2]) eine Notiz von H. Letheby folgenden Inhaltes: Wenn man eine Lösung von Anilinsulfat zwischen Platinblechen so der Stromwirkung aussetzt, daß die Kathode in verdünnter Schwefelsäure in einer Tonzelle sich befindet, so schlägt sich auf der Anode ein schmutzig bläulich-grünes Pigment in dicker Schicht nieder, das in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich ist und in Ammoniak, ohne sich zu lösen, eine schön blaue Farbe annimmt; konzentrierte Schwefelsäure löst es zu einer, je nach der Konzentration, blauen, grünen oder violetten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser ein schmutzig smaragdgrünes Pulver fallen läßt, welches durch konzentrierte Schwefelsäure blau oder purpurn, durch Ammoniak blau wird. Das blaue Pigment wird durch reduzierende Agenzien teilweise entfärbt und darauf an der Luft grün. Das trockene Pigment entwickelt beim Erhitzen Wasser und Schwefeldioxyd.

Letheby empfahl die Bildung dieses Farbstoffs als Reaktion auf Anilin, welches auf diese Weise in kleinsten Mengen nachgewiesen werden könne.

Diese Beobachtung Lethebys war wohl ganz in Vergessenheit geraten; denn erst seit 1875 hört man wieder von ähnlichen Versuchen.

Göppelsroeder elektrolysierte Lösungen von Anilin und Toluidinen, ihrer Homologene und Mischungen derselben, des Naphtylamins, Methylanilins, Diphenylamins, Methyldiphenylamins, des Phenols und der Phenylate; er stellte das Anilinschwarz elektrolytisch her; führte Indigotin in Indigweiß, Anthrachinon in Monoxyanthrachinon, Alizarin und Purpurin über und letzteres wieder in Anthrachinon zurück — kurz, er vollführte eine ganze Anzahl Farbstoffsynthesen mittels des elektrischen Stromes.

Im weiteren Verlaufe seiner Arbeiten — seit 1881 — ließ Göppelsroeder den Strom auf die mit Lösungen der Elektrolyten getränkten, rohen, gebleichten oder gefärbten vegetabilischen oder animalischen Textilfasern, auf damit getränkte Baumwoll-, Leinen-, Woll-, Seiden- und gemischten Zeuge oder auch auf Papier, Pergamentpapier und andere kapillare Medien einwirken und verwertete so die Elektrolyse zum Bleichen und Färben.

Es haben diese Methoden denn auch zu anderen künstlichen Farbstoffen, wie Methylenblau, Triphenylmethanfarbstoffen u. s. w., zur Darstellung von natürlichen Farbstoffen sowie von für die Farbentechnik wichtigen Roh- bezw. Zwischenprodukten durch Elbs, Häußermann,

[1]) D.R.P. Nr. 29771.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 15, p. 161.

Gatterman, Koppert, Löb, Haber, die verschiedenen Farbenfabriken u. a. geführt. Ein besonderes technisches Interesse hat dabei die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrosäuren etc., die demgemäß sehr sorgfältig studiert worden ist. An anderer Stelle wird darauf näher einzugehen sein.

In mehrfacher Hinsicht interessant sind Versuche von Drechsel aus dem Jahre 1884 über die Elektrolyse von Phenol. Er löste dasselbe in einer konzentrierten Lösung von Magnesiumbikarbonat und Magnesiumsulfat, und setzte diese Lösung der Einwirkung von Wechselströmen aus; er gewann dadurch eine große Reihe von Produkten, wie Brenzkatechin, Hydrochinon, Phenolätherschwefelsäure, Ameisensäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. a. — kurz, er erzielte eine Spaltung, ähnlich wie sie sich im Organismus vollzieht[1]).

Einen ähnlichen Fall, in welchem der elektrische Strom eine Umwandlung herbeiführte, wie sie der Organismus vollzieht, beschreibt G. A. Smirnow; ihm gelang es, Eiweißkörper, welche durch Impfung mit Diphtheriebakterien in das Diphtherietoxin umgewandelt waren, sowohl in Serum wie in Bouillon durch elektrische Einwirkung in das Diphtherieantitoxin überzuführen[2]).

Auch für das Gebiet der Alkaloide liegen einige interessante historische Daten vor. Lassaigne und Feneuille unterwarfen zuerst die Salze des Delphinins in wässeriger Lösung der Elektrolyse und beobachteten, daß das Alkaloid sich an der negativen Elektrode abschied.

Lassaigne erregte mit der elektrolytischen Abscheidung von Morphium aus Opium großes Aufsehen; er verteilte Opium fein in Wasser und sandte den Strom hindurch; sogleich sammelten sich zahlreiche Flocken, die sich zu kleinen Haufen zusammenballten und am negativen Pole ablagerten; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erwiesen sich die Flocken in schönen Kristallen als Morphin, während die gleichzeitig am positiven Pole angesammelte Säure alle Eigenschaften der Meconsäure besaß. Diese Versuche waren deshalb von Wichtigkeit, weil sie bewiesen, daß das Morphin im Opium als solches enthalten ist und nicht etwa erst durch die Einwirkung von Alkalilauge gebildet wird.

Die elektrolytische Methode wurde dann 1833 von Pelletier und Couerbe[3]) bei der Analyse der Kockelskörner verwendet, um die Natur des Pikrotoxins zu bestimmen.

Bourgoin[4]) ließ den elektrischen Strom auf neutrale und saure Sulfate von Atropin, Strychnin, Brucin, Codeïn und Chinin einwirken und beobachtete dabei, daß die Anodenflüssigkeit dieselbe Färbung annimmt, wie sie für das betreffende Alkaloid mit Salpetersäure charakteristisch ist; daß an der Anode neben Sauerstoff stets Kohlenoxyd entweicht und verschiedene Zersetzungsprodukte — z. B. bei saurem Atropinsulfat, Benzaldehyd — entstehen; diese Wirkung

[1]) Drechsel, Journ. pr. Chem. **29**, p. 229 und **38**, p. 65.
[2]) Smirnow, Berl. klin. Wochenschr. **30**, p. 683 (1894); cf. Klemperer, das. **32**, p. 742 (1894).
[3]) Ann. chim. phys. **2**, p. 54, 186.
[4]) Bull. Soc. chim. Paris **2**, p. 12, 433.

äußert sich um so energischer, je saurer die Lösungen sind. Die Reduktionswirkung des Stromes ist bei einer ganzen Reihe von Alkaloiden, in der Harnsäuregruppe, bei Oximen, Nitrilen (von J. Tafel, F. B. Ahrens) u. s. w. mit Erfolg angewendet worden, worüber an geeigneter Stelle eingehend berichtet werden wird.

Auch die Elektrochemie des Pyridins und Chinolins zeigt vielversprechende Anfänge. Beide Basen und ihre Homologene lassen sich nach Felix B. Ahrens elektrolytisch reduzieren, wodurch Piperidinbasen, Di- und Tetrahydrochinoline entstehen. Von besonderem Interesse ist die Elektrolyse von Nitrosopiperidinbasen, die nach demselben Autor an der Anode zu Fettdiaminen, an der Kathode zu Piperylhydrazinen und Piperidinbasen führt.

Nitrochinoline werden bei der elektrolytischen Reduktion zu Amidooxychinolinen. (D.R.P. Nr. 80978.)

Noch auf manchem anderen Felde finden wir heute den elektrischen Strom tätig; so bei der Bleicherei von vegetabilischen Fasern, von Papiermasse etc., bei der Reinigung von Abwässern, in der Gerberei, in den Gärungsindustrien zur Reinigung und Entfuselung von Alkohol; bei der Kellerbehandlung der Weine, wobei junge Weine den Charakter älterer annehmen und schnell trinkbar werden[1]) sollen; zur Reinigung von Rübenzuckersäften, beim Rösten von Flachs, Imprägnieren von Holz, Bereitung von Butter und Fetten etc. Die Elektrochemie hat nach wie vor ein weites Arbeitsfeld!

---

[1]) Vergnette-Lamotte u. Scoutetten, Compt. rend. 1870, **69**, p. 1121 und **70**, p. 169. — Deutsche Ind.-Ztg. 1870, p. 398. — D.R.P. Nr. 58157 u. 58639.

Analyse.

Geschichtliches.

Bald nach Entdeckung der chemischen Wirkungen des galvanischen Stromes sprach 1801 Cruikshank[1]) die Vermutung aus, daß sich der Galvanismus mit Erfolg zur Analyse von Mineralien werde verwenden lassen. Er hatte bei der Einwirkung des Stromes auf Auflösungen von Metallen[2]) in Säuren und in Alkalien die Abscheidung der Metalle am negativen Pole und ihre Auflösung am positiven beobachtet; bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Kupferauflösung z. B. sah er, wie die Flüssigkeit um die negative Elektrode bald blässer wurde, während sich Kupfer ausschied. „Ungefähr nach einer Stunde war die ganze Flüssigkeit so farblos wie destilliertes Wasser; so gänzlich war das Metall aus ihr niedergeschlagen. Das gefällte Kupfer war das reinste, das ich je gesehen habe." — „Aus diesen Versuchen scheint zu erhellen, daß sich der Galvanismus mit Erfolg zur Analyse der Mineralien werde anwenden lassen, besonders zur Scheidung des Bleies, Kupfers und Silbers aus ihren verschiedenen Auflösungen; auch, wie ich aus unmittelbaren Versuchen schließe, um kleine Mengen eines Metalles zu entdecken."

Diese Anregung Cruikshanks fand indessen nicht die verdiente Würdigung, denn spärlich genug blieben die Versuche, den elektrischen Strom in der analytischen Chemie zur Anwendung zu bringen, obgleich auch Davy dafür eintrat[3]).

Becquerel[4]) benutzte den Strom zum Nachweise von Salpetersalzsäure in Salzgemischen, indem das in Freiheit gesetzte Säuregemisch eine Auflösung der Goldelektrode bewirken sollte.

Fischer[5]) empfahl 1812 seine Anwendung zur Auffindung sehr kleiner Mengen Arsen.

Cozzi[6]) schlug 1840 vor, sich einer einfachen galvanischen Kette aus einem Gold- und einem Zinkblatte zu bedienen, um in tierischen

[1]) Nicholsons Journ. of nat. philos. 1801, **4**, p. 254 ff.
[2]) Gilb. Ann. **4**, p. 364 und **7**, p. 103.
[3]) Gilb. Ann. **28**, p. 194.
[4]) Mém. de l'Acad. **10**, p. 284.
[5]) Gilb. Ann. **42**, p. 92.
[6]) Arch. delle science med. fis. **50**, Sem. II, p. 208.

Flüssigkeiten einen Metallgehalt nachzuweisen; er hatte sich überzeugt, daß noch bei sehr bedeutenden Verdünnungen ein Gehalt der Molken an salpetersaurem Kupfer, essigsaurem Blei, salpetersaurem Antimon, Wismut- und Silbernitrat eine hinreichende Abscheidung des Metalles auf dem Goldblatte bedingte, die nicht allein nach dem Aussehen beurteilt, sondern auch durch Anwendung von Reagenzien näher charakterisiert werden konnte; ebenfalls konnte Gold nachgewiesen werden, wenn man statt des Goldblattes ein Platinblech verwandte.

Gaultier de Claubry[1]) empfiehlt ebenfalls die Anwendung des galvanischen Stromes zur Auffindung giftiger Metalle in Gemengen, welche organische Substanzen enthalten; namentlich will er auch Arsen auf diesem Wege entdecken; dazu wird die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure und Kaliumchlorat und darauf in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt; ohne filtriert zu werden, wird die ganze Masse in die Zelle gebracht, nachdem man die schon in der Zelle befindliche verdünnte Schwefelsäure 3/4 Stunden lang elektrolysiert und das entweichende Gas geglüht hat, um sich von der Güte der Säure zu überzeugen.

Der Zersetzungsapparat bestand aus einem U-Rohre, dessen eine Oeffnung durch einen Kork verschlossen war, in den der negative Platinpol, ein Gasentbindungsrohr und ein Trichterrohr eingesetzt wurden; die andere Oeffnung der Röhre blieb geöffnet. Bei der Elektrolyse entwickelte sich am negativen Pole eventuell Arsenwasserstoff, der abgeleitet und in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen des Gasentbindungsrohres in den Arsenspiegel überführt wurde.

Im Zellenrückstande konnten dann alle übrigen Metalle nachgewiesen werden.

Aehnliche Vorschläge machten Bloxam[2]) und später Nicklès[3]), welcher auch eine Methode zur Auffindung von Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Antimon beschrieb.

Weyl[4]) benutzte die oxydierende Wirkung des Stromes am positiven Pole zur Lösung des Roheisens in verdünnter Salzsäure behufs Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen. Die aus dem gelösten Eisen abgeschiedene Kohle verbrannte er, weil sie stets eisenhaltig ist, und bestimmte so das Kohlendioxyd[5]).

Die oxydierende Wirkung des galvanischen Stromes am positiven Pole ist dann weiter zum Nachweise geringer Mengen von Mangan und Blei durch ihre Abscheidung als Superoxyde[6]) benutzt worden.

In allen diesen Fällen handelte es sich um den Nachweis gewisser Elemente, also um eine Anwendung des elektrischen Stromes auf die qualitative Analyse, während quantitative Trennungen und Bestimmungen von Metallen sich erst viel später vorfinden. Das ist um so auffälliger, als die Prinzipien der quantitativen Analyse durch Elektrolyse sich

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. III, **17**, p. 125.

[2]) Chem. Soc. Quart. Journ. **13**, p. 12 u. 338; s. a. Smee, Elektrometallurgie, deutsch nach der 3. engl. Orig.-Ausg. Leipzig 1851.

[3]) Kopp u. Will, Jahresber. f. 1862, p. 610.

[4]) Polyt. Journ. **163**, p. 120.

[5]) Cf. Rinmann, Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl. Zeitschr. analyt. Chem. **3**, p. 336.

[6]) Becquerel, Ann. Chim. Phys. 1830, **43**, p. 380.

schon 1856 in folgenden Sätzen von Magnus klar ausgesprochen finden[1]): Es gibt für jeden zusammengesetzten Elektrolyten eine Intensitätsgrenze, bei welcher nur der eine seiner Bestandteile zersetzt wird. Bei Anwendung von Strömen, deren Intensität geringer ist als die Grenze, geht die ganze Menge der Elektrizität nur an die Substanz über, auf welche sich dieselbe bezieht; diese Substanz wird allein zersetzt. Es hängt daher die Ausscheidung einer Substanz durch den Strom aus einem Elektrolyten, in welchem mehrere ausscheidbare Substanzen vorhanden sind, vor allem ab von der Stromdichte; ferner von dem Verhältnisse, in dem die verschiedenen Substanzen in der Flüssigkeit sich vorfinden; ferner von der Beschaffenheit der Elektroden und der größeren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die eine oder die andere Substanz innerhalb der Flüssigkeit von Schicht zu Schicht fortgeführt werden kann, schließlich von den Hindernissen, welche durch poröse Scheidewände oder dergleichen dieser Fortführung entgegenstehen.

Wolcott Gibbs[2]) teilt seine Erfahrungen über die Anwendung der elektrolytischen Ausfällung von Kupfer und Nickel in der Analyse mit, und Luckow[3]) analysiert seit 1860 fast alle Kupferverbindungen, sowie das Handelskupfer auf elektrolytischem Wege; er beschreibt auch die Bestimmungen von Silber und Wismut in Form von Metallen, sowie von Blei und Mangan als Superoxyde, und erwähnt auch eine Methode zur Abscheidung von Zink, Nickel und Kobalt.

Erwähnenswert ist die Form des Apparates, in welchem Luckow[3]) die elektrolytische Analyse ausführt; derselbe bestand im wesentlichen aus einer auf einem Metallringe ruhenden Platinschale von etwa 50 ccm Fassung und einer runden Scheibe von Platin von etwa dem halben Durchmesser der Platinschale, welche an einem ziemlich dicken Platindrahte ohne Lötung in ihrer Mitte befestigt war. Die Scheibe wurde mit dem Kupfer-, die Schale mit dem Zinkpole einer Meidinger-Batterie von 4 Elementen verbunden.

Die Analyse durch Elektrolyse ist dann von verschiedener Seite weiter ausgebaut worden[4]), wobei sich namentlich die Veränderung der Spannung zur Trennung von Metallen fruchtbringend erwies. Wir sahen bereits S. 192, daß zur Zersetzung jeder Lösung eines Metallsalzes eine gewisse Spannung mindestens aufgewendet werden muß, um eine Abscheidung des betreffenden Metalles überhaupt zu ermöglichen; da diese Zersetzungsspannungen der Salzlösungen verschiedener Metalle mitunter weit auseinander liegen, so kann in solchen Fällen durch einfache Variation der Spannung eine Trennung von Metallen erfolgen.

Auch die Natur der Kathode ist auf die quantitative Trennung der Metalle von Einfluß. Im Anschluß an die Untersuchungen von

---

[1]) Ber. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. Berlin 1856, p. 158. — Pogg. Ann. Phys. Chem. **102**, p. 1 bis 54.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **3**, p. 334.

[3]) Dingl. Polyt. Journ. 1865, **177**, p. 231 und **178**, p. 42.

[4]) S. v. Miller u. Kiliani, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. München. Ackermann. 3. Aufl. 1891. — Kiliani, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1883 ff. — Le Blanc, Zeitschrift für phys. Chemie 1889, p. 299. — Freudenberg, daselbst 1891, p. 97; s. a. P. Denso, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 463 (1903).

Caspari über die Ueberspannungen, welche bei verschiedenen Metallen auftreten (S. 284), stellte A. Hollard[1]) fest, daß aus saurer Lösung nicht nur die Metalle von niedrigerer Zersetzungsspannung als der des Wasserstoffs elektrolytisch abgeschieden werden können, sondern auch unedlere Metalle, wenn man als Kathode das betreffende Metall selbst wählt, und wenn an diesem die Ueberspannung des Wasserstoffs höher ist als die Polarisationsspannung des Metalls (Blei, Zinn, Cadmium). So lassen sich z. B. Zink und Cadmium aus schwefelsaurer Lösung bei Anwendung einer Cadmiumkathode voneinander trennen.

Fig. 155.
Stativ für elektrolytische Analysen.

Ausführung der Analyse.

Ueber die zur Ausführung der elektrolytischen Analyse erforderlichen Apparate zur Stromlieferung, Messung, Widerstandseinschaltung, über Leitungsdrähte etc. ist im ersten Teile dieses Buches alles Erforderliche besprochen worden. Hier anzuführen sind einige spezielle Einrichtungen, wie Stative und Elektroden.

Ein geeignetes Stativ zeigt die Fig. 155. In einem eisernen Dreifuß ist ein starker Glasstab eingekittet, welcher einen Messingring mit drei kurzen Platinkontaktspitzen und einen Messingstab mit einer Klemme am vorderen Ende zur Aufnahme eines Platindrahtes leicht gleitend trägt. Auf den Ring wird eine Platinschale gesetzt, welche als Kathode dient; dieselbe ist ca. 35 bis 37 g schwer, hat einen Durchmesser von 9 cm, eine Tiefe von 4,2 cm und faßt ca. 225 ccm (Fig. 156). Für die meisten Metalle ist eine glatt polierte Schale anzuwenden, während für Superoxyde[2]) und einzelne Metalle, wie Quecksilber[3]), auf der Innenseite mittels des Sandstrahlgebläses mattierte Schalen[4]) vorteilhaft sind.



Fig. 156.
Platinschale für elektrolytische Analyse.

Als Anode verwendet Classen ein mäßig dickes, durchlochtes Platinblech von etwa 4,5 cm Durchmesser, welches an einem ziemlich starken Platindraht leitend befestigt ist. Die folgenden Fig. 157 bis 160 zeigen verschiedene Elektrodenformen.

Die Fig. 161 bis 163 geben die Elektrodenformen wieder, welche die Mansfeldsche Oberberg- und Hüttendirektion in Vorschlag gebracht hat. Den Platinzylinder wendet man als Kathode an, wenn geringe, den Platinkegel, wenn größere Mengen von Metall niedergeschlagen

[1]) A. Hollard, Compt. rend. 136 (1903).
[2]) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, p. 163.
[3]) Classen, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 287.
[4]) Hergestellt in der Platinschmelze von G. Siebert in Hanau.

werden sollen. Die Anordnung der Elektroden geht ohne weiteres aus den Abbildungen hervor.

Sehr gleichmäßig scheiden sich die Metalle auf Netzelektroden aus, wie sie von Paweck vorgeschlagen und auf Empfehlung von Cl. Winkler eingeführt worden sind (Fig. 164). Dieselben gestatten auch erheblich größere Stromdichten als bei kompakten Elektroden anzuwenden und damit die Fällungszeit bedeutend herabzusetzen.

Fig. 157. Siebelektrode.

Nach F. A. Gooch und H. E. Medway[1]) gelingt es mit Hilfe einer rotierenden Kathode bei hoher Stromstärke die für eine elektrolytische Metallfällung nötige Zeit ganz erheblich herabzusetzen. Als rotierende Elektrode verwandten sie einen Platintiegel, dem ein Elektromotor eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 600 pro Minute erteilte. Die Drehungsachse war mit dem Tiegel durch einen in diesen gepreßten durchbohrten Gummistopfen verbunden; die leitende Verbindung zwischen Achse und Tiegel wurde durch einen Platinstreifen hergestellt, der an die Achse angelötet und um den Rand des Stopfens gewickelt war. Der Tiegel wird zu beliebiger Tiefe in den Elektrolyten getaucht, der sich in einem mit einer Platinplatte als Anode versehenen Becherglase befindet. 0,065 bis 0,255 g Metall (Cu, Ni, Ag) wurden in 8 bis 35 Minuten vollständig ausgefällt.

Außer der Bewegung der Kathode beschleunigt auch ihre Platinierung die Metallabscheidung[2]).

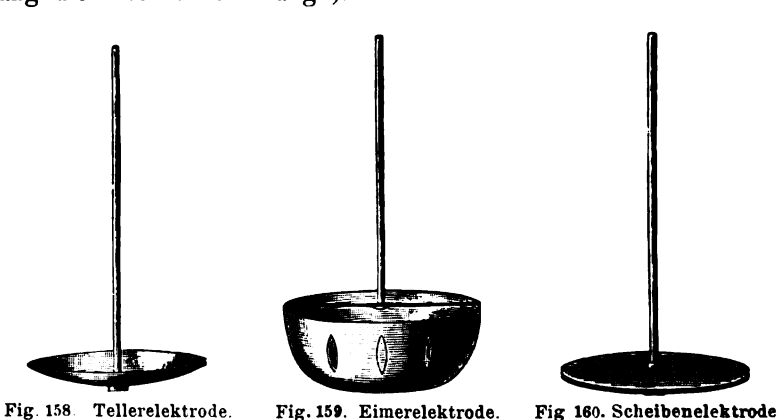


Fig. 158. Tellerelektrode. Fig. 159. Eimerelektrode. Fig 160. Scheibenelektrode

Als Beispiel für die Einrichtung elektrolytisch-analytischer Laboratorien zeigt Fig. 165 eine Anlage für elektrolytische Zwecke im Zentrallaboratorium der Aktiengesellschaft für Berg-

[1]) Chem. Zentralbl. 1903. I, p. 1372.
[2]) P. Denso, Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 466 (1903).

bau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen[1]). Als Stromquelle dienen:

a) ein Nebenschlußdynamo bis zu 60 A. und 12 Volt;

b) zwei Batterien, bestehend aus je drei hintereinander geschalteten Sekundärelementen mit 25,2 A. maximaler Entladestromstärke und einer Kapazität von 252 Ampèrestunden. Man war zu Batterien mit drei Elementen von solchen mit zwei Elementen übergegangen, um auch Analysen, die eine höhere Spannung erforderten, so Nickel-, Kobalt-, Eisenbestimmungen, ausführen zu können.

So stehen von drei getrennten Betriebsapparaten stets zwei be-

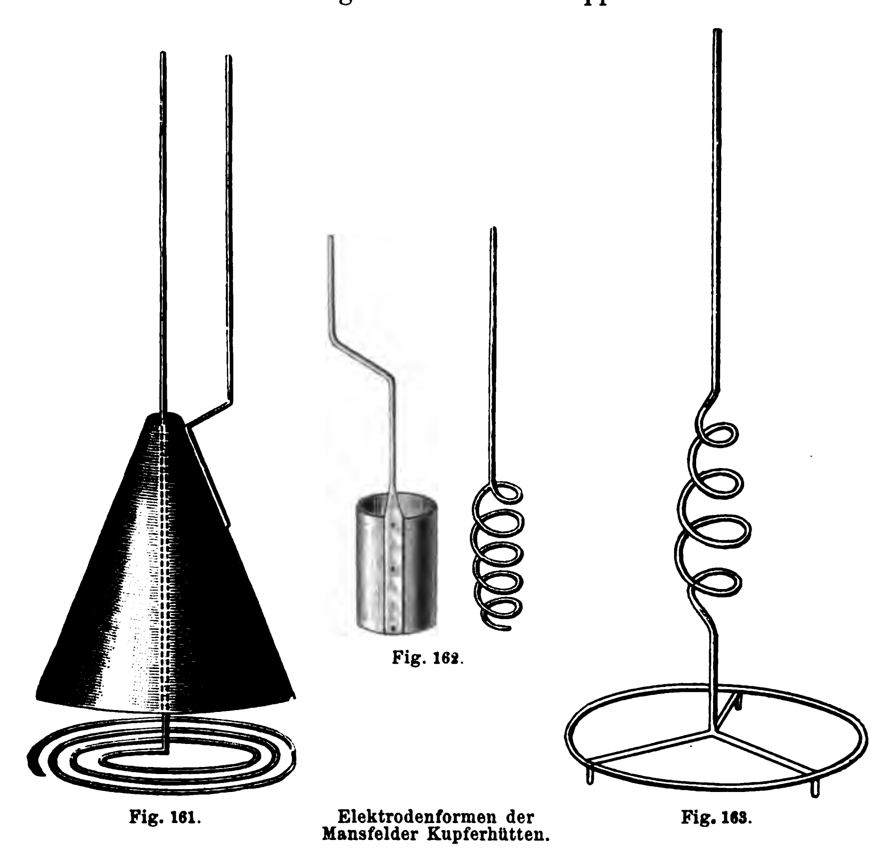


Fig. 161. Fig. 162. Fig. 163.
Elektrodenformen der Mansfelder Kupferhütten.

triebsfertig zur Verfügung, woraus sich eine Reihe von Kombinationen ergibt, deren wesentlichste folgende sind:

I. der Maschinenstrom wird direkt benutzt (zu größeren Versuchen);

II. während die Maschine die eine Batterie, z. B. II, mit vollem Strome ladet, wird die früher gefüllte Batterie I entladen;

III. der Maschinenstrom wird teils unmittelbar in die Bäder, teils zum Laden der einen oder anderen Batterie in diese geleitet.

[1]) H. Nissenson, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**, p. 530: s. a. die Einrichtung im Laboratorium zu Clausthal. F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, p. 167.

Die Anordnung der Schalt- und Meßapparate geht aus dem Schaltungsschema Fig. 166[1]) hervor: Der Strom gelangt von der Dynamomaschine D, deren Leistung durch den Nebenschlußregulator N R beeinflußt und deren Spannung an dem Voltmeter V_1 abgelesen wird, zur Schalttafel; hier wird derselbe nach Passieren des großen Regulierwiderstandes RW_1 und des Ampèremeters A_1 entweder von den Klemmen a und b vermittels flexibeln Kupferkabels unmittelbar den Versuchsbädern zugeführt — Kombination III_1 — oder vermittels des doppelpoligen Ladeumschalters L U in eine der beiden Batterien B_I oder B_{II} geleitet, während die andere mittels des Entladeumschalters E U ihren Strom durch den kleinen Regulierwiderstand RW_2 und das kleinere Ampèremeter A_2 in die Bäder entladet (Kombination III_2 auf der Zeichnung zum Ausdruck gebracht) oder endlich gleichzeitig in eine der Batterien und die Bäder geleitet (Kombination III_3), in welchem Falle Entlade- und Ladeumschalter auf demselben Kontakte stehen müssen. Die übrigen Kombinationen ohne Anwendung der Maschine ergeben sich von selbst.



Fig 164. Platinnetzelektrode.

Außer den genannten Apparaten ist noch der in jeder Akkumulatorenanlage unerläßliche selbsttätige Ausschalter S, an welchem man vermöge des doppelpoligen Voltmesserumschalters (V U) die Spannungen ablesen kann:

1. an der Dynamomaschine;
2. an der Batterie I;
3. an der Batterie II;
4. an den Verteilungsschienen.

Damit an allen Bäderpolen das gleiche Potential zum Ausdrucke kommt, sind die Verteilungsschienen einander gegengeschaltet. Um Verwechslungen vorzubeugen, sind sowohl letztere, wie sämtliche Gebrauchsklemmen am positiven Pole rot, am negativen schwarz lackiert.

Schalt- und Meßapparate außer dem zur Maschine gehörigen Widerstande und Voltmeter, Fig. 167, befinden sich unter Glas auf einer eichenen Schalttafel; darunter sind die Verteilungsschienen angebracht und unter diesen befindet sich der Elektrolysentisch. Dieser ist etagenförmig konstruiert, um nach Beendigung von elektrolytischen Analysen, bei denen saure Flüssigkeiten angewandt wurden, die Niederschläge ohne Stromunterbrechung auswaschen zu können.

Damit die Akkumulatorengase im Laboratorium keine Belästigung verursachen, sind die Batterien in einem Abzuge untergebracht.

Die Installation der vorstehend beschriebenen Anlage ist von der Firma Gebr. Raacke in Aachen ausgeführt worden.

Cassel[2])[3]) beschreibt eine Einrichtung, welche es gestattet, Be-

[1]) Aus Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 530.
[2]) Teknisk Tidskrift 1894. — Berg- u. Hüttenm. Zgt. 1895, Heft 1.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, p. 33.

leuchtungsströme zur elektrochemischen Analyse zu benutzen, und die im Laboratorium der Stockholmer Hochschule zur Zufriedenheit arbeitet.

Die Elektroden befestigt man in zwei voneinander isolierten Ständern (Fig. 168 und 169) mit ihren Spuren b b₁, in welche man die Drähte einführt; die Schrauben c c₁ halten sie in der gehörigen Lage. Die Ständer sind an der Wand in einer solchen Höhe über dem Tische angebracht, daß ein Dreifuß mit Lampe darunter Platz hat.

Fig. 170 zeigt schematisch die Kuppelung, die Rheostate u. s. w.

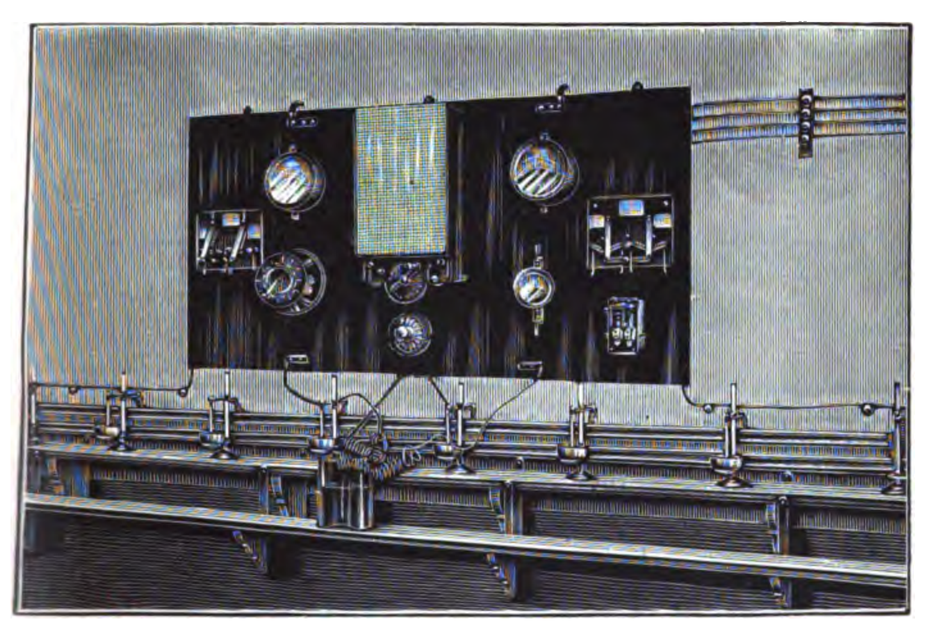


Fig. 165. Einrichtung zur elektrischen Analyse.

Jede Abteilung hat einen Rheostat R mit dazu gehörigen Anschlüssen und zwei Ständern $d\,d_1$. In jedem Rheostaten befinden sich sieben Spiralen, welche alle durch die Kurbel v miteinander in Verbindung kommen. Die Kurbel kann auf sieben verschiedene Knöpfe gestellt werden, welche alle mit ihren entsprechenden Spiralen verbunden sind. Zwei Stifte verhindern die Kurbel, sich von allen Knöpfen zu entfernen, was bei den übrigen Abteilungen zu Unterbrechungen Veranlassung geben könnte. — Die sieben Spiralwiderstände sind 0,2, 0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 resp. 2,0 Ohm. Diese Widerstände addieren sich zusammen auf 0,2, 0,5, 0,9, 1,5, 2,3, 3,3 resp. 5,3 Ohm.

Der Hauptstrom tritt bei Kontaktschraube a_1 ein; sich verzweigend, geht er dann teils durch den Widerstand im Rheostaten R_1 zur Kurbel v und von da zur Kontaktschraube a_2, teils den Ständer d_1 und das zur Elektrolyse bestimmte Bad passierend, zum Ständer d_2 und der Kontaktschraube a_2. Von hier geht der wieder vereinigte Strom zur Kontaktschraube a_3, wo er sich durch den Rheostaten R_2

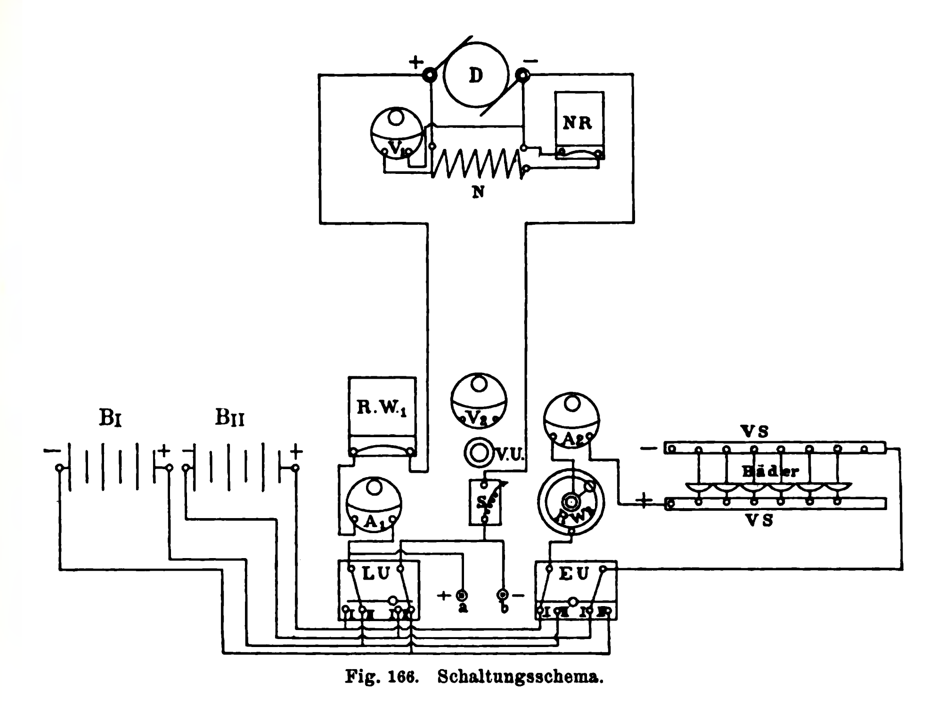


Fig. 166. Schaltungsschema.

und das Bad in derselben Weise verzweigt. Das wiederholt sich bei den Schrauben a_5 und a_7, und die Ströme finden sich endlich bei der

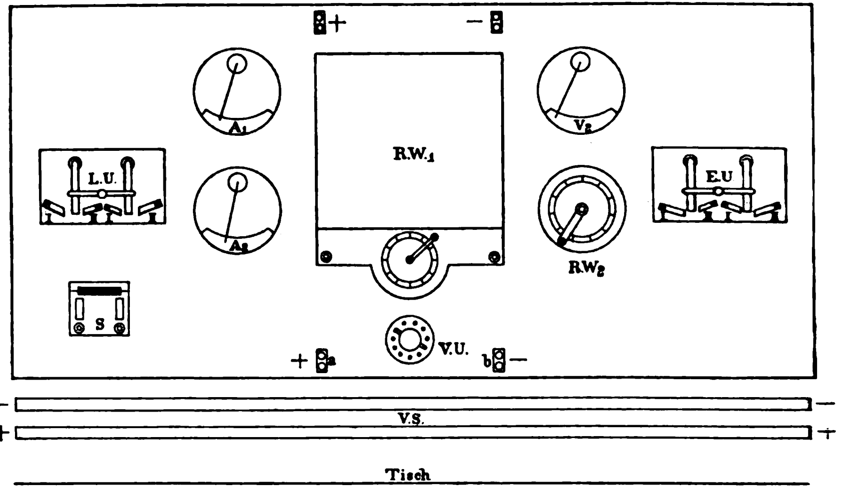


Fig. 167. Ansicht der Schaltanlage.

Kontaktschraube a_8 wieder. Dann geht der Hauptstrom durch zwei parallel gekuppelte Lampen. Die totale Stromstärke in der Leitung hängt nun davon ab, welche Lampen man einsetzt.

Die Abschlüsse b_1 bis b_4 sollen die Derivationsleitungen, welche durch das Bad gehen, unterbrechen, während die Doppelabschlüsse c_1, c_2 das Voltameter M einführen.

Man liest dann die Spannung zwischen den Punkten a_1, a_2 oder, was fast dasselbe ist, zwischen den Elektroden ab.

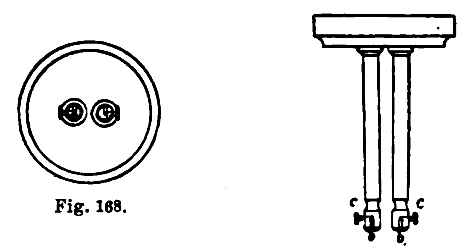


Fig. 168.

Fig. 169.

Benutzung von Beleuchtungsstrom zur Analyse: Befestigung der Elektroden.

Cassel zieht es vor, die Spannung während der Elektrolyse zu beobachten und daraus die Stromstärke zu berechnen, statt diese am eingeschalteten Ampèremeter abzulesen.

Ist E die abgelesene Spannung, m der eingeführte Widerstand

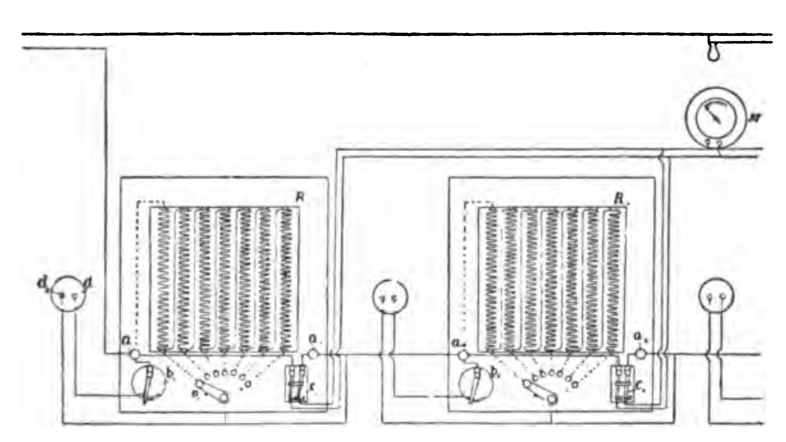


Fig. 170.

Benutzung von Beleuchtungsstrom zur Analyse: Kuppelung, Rheostaten etc.

und sind zwei 32-Kerzenlampen in die Hauptleitung eingeführt, so ist die Stromintensität

$$J = 2 - \frac{E}{m}.$$

Die Einrichtung hat sich im Stockholmer Laboratorium als praktisch bewährt.

Bei der Ausführung einer Analyse hat man vor allem auf größte Sauberkeit zu achten; die Elektroden müssen blank und von Fett befreit, alle Kontakte müssen sorgfältig gereinigt sein. Empfiehlt

sich eine Erwärmung des Elektrolyten, so legt man auf den Ring des Statives ein Blatt Asbestpapier so, daß die Platinstifte frei bleiben; dadurch gelingt es, eine gleichmäßige Verteilung der Wärme herbeizuführen, was im Interesse der gleichmäßigen Ausscheidung des Niederschlages erforderlich ist, und gleichzeitig beugt man vor, daß die Flüssigkeit ins Kochen gerät, was vermieden werden muß. Die Erwärmung geschieht mittels einer kleinen Flamme auf höchstens 70 bis 80°; während derselben muß die Flüssigkeit auf dem gleichen Volumen erhalten werden.

Das Ende der Elektrolyse wird mittels eines empfindlichen Reagenzes durch Tüpfelprobe festgestellt; meistens empfiehlt es sich dabei, je einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit und des Reagenzes auf ein Blättchen Filtrierpapier so nebeneinander zu bringen, daß die beiden Tropfen ineinanderlaufen; an der Berührungsfläche derselben tritt dann scharf die Farbenreaktion hervor. Ist die Ausfällung beendet, so gießt man die Flüssigkeit in ein geräumiges Becherglas, worauf man den Niederschlag dreimal mit etwa 5 ccm kaltem Wasser, ebenso oft mit reinem absoluten Alkohol und zweimal mit reinem Aether auswäscht; darauf wird die Schale im Luftbade meist nur bei 70 bis 90° oder durch Schwenken über der Bunsenflamme getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen.

Enthielt der Elektrolyt Substanzen, welche auf den abgeschiedenen Niederschlag lösend wirken können, wie z. B. Salpetersäure, so muß das Auswaschen ausgeführt werden, ohne daß der Strom unterbrochen wird; das geschieht am besten durch eine einfache Hebervorrichtung. Freilich läßt sich dabei eine bedeutende Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens nicht vermeiden, was, falls die Lösung noch für weitere Untersuchungen dienen soll, recht unbequem ist.

Sehr wesentlich ist bei der elektrolytischen Analyse die Form, in welcher das zu untersuchende Salz der Einwirkung des Stromes unterworfen wird. C l a s s e n arbeitet in der Regel in o x a l s a u r e r L ö s u n g bezw. unter Anwendung von o x a l s a u r e n D o p p e l s a l z e n. Ist diese Methode auch ziemlich allgemein anwendbar, so empfiehlt sich häufig mehr die Zersetzung von Doppelcyaniden oder die Anwendung salpeter- oder phosphorsaurer Lösungen.

Erwähnt sei, daß V o r t m a n n[1]) es mitunter für zweckmäßiger hält, statt der reinen Metalle ihre A m a l g a m e zur Abscheidung zu bringen, was er durch Zusatz von Sublimat zum Elektrolyten erreicht.

Von den überaus zahlreichen Methoden, welche für elektrolytische Metallanalyse in Vorschlag gebracht worden sind, werden im folgenden nur diejenigen angeführt werden, die nach des Verfassers Erfahrungen ohne besondere Kautelen gute, festhaftende Niederschläge und richtige Resultate ergeben.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, p. 2749.

Gewichtsbestimmung der Metalle.

Zink.

Zur Abscheidung des Zinks[1]) verkupfert man das Innere der Platinschale nach einer der S. 265 angegebenen Methoden. Die Verkupferung nimmt wenige Minuten in Anspruch, worauf die Schale ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird.

Zur Abscheidung des Zinks löst man das zu untersuchende Salz im Becherglase auf und gießt diese Lösung in eine solche, die etwa 4 g Kaliumoxalat und ebensoviel Ammoniumoxalat enthält, worauf man die Lösung in obige Platinschale bringt, mit Weinsäure (3 : 50) ansäuert und in der Wärme mit einem Strome von $D_{100} = 0,5$ bis 1 A. (und darüber) elektrolysiert; die Flüssigkeit muß stets sauer bleiben.

Der Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Er ist schön hellblau, metallisch.

Bei Anwendung bis zu 2 g Zinksalz, 4 g Kaliumoxalat und 120 ccm Flüssigkeit ist die Abscheidung in 2 Stunden beendet, wenn die Stromdichte $D_{100} = 0,5$ bis 0,55 A., die Elektrodenspannung 3,5 bis 4,0 Volt, die Temperatur 55 bis 60° beträgt.

Oder: man löst 1 g Zinksulfat in wenig Wasser, fügt im Ueberschuß gelöstes reines Cyankalium zur Bildung des Doppelsalzes hinzu und verdünnt auf ca. 150 ccm. Bei $D_{100} = 0,5$ (bis 1) A. und 5 bis 6 Volt ist die Abscheidung in etwa 2 Stunden beendet. Erwärmung beschleunigt die Elektrolyse, ist aber nicht notwendig[2]).

Das Ende der Reaktion erkennt man in einer mit Salzsäure angesäuerten Probe durch Zufügen von frischer Ferrocyankaliumlösung und Erwärmen. Ist noch Zink vorhanden, so tritt ein weißer Niederschlag (bezw. Trübung) von Ferrocyanzink auf.

Wird die Platinschale nicht verkupfert, so überzieht sie sich mit einem schwarzen, pulverigen, schwer zu entfernenden Belag von Platinmohr.

Zur Reinigung der Schalen werden dieselben zuerst mit Salzsäure erwärmt, mit Wasser ausgewaschen und darauf mit Salpetersäure behandelt.

Cadmium

wird in dichter, glänzender Beschaffenheit abgeschieden, wenn man eine heiße Lösung des oxalsauren Doppelsalzes, die während der Elektrolyse durch kleine Zusätze einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung sauer gehalten wird, zerlegt. Zur Bildung des Doppelsalzes gießt man die Cadmiumsalzlösung in eine heiße, klare Lösung von 10 g Ammoniumoxalat in 80 bis 100 ccm Wasser und läßt dann einen Strom $D_{100} = 0,5$ bis 1,5 A. wirken. Das Metall ist ohne Stromunterbrechung auszuwaschen[3]).

---

[1]) Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 2071.

[2]) Luckow, Zeitschr. analyt. Chem. 19, p. 1; Beilstein u. Jawein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, p. 446.

[3]) Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 2071.

Bei Anwendung von 0,3 bis 0,4 g Cadmiumsalz, 10 g Ammoniumoxalat und 120 ccm Flüssigkeit ist die Elektrolyse in ca. 3½ Stunden beendet, wenn die Stromdichte $D_{100} = 0,6$ bis 0,5 A., die Elektrodenspannung 2,75 bis 3,4 Volt und die Temperatur 72 bis 76° beträgt.

Sehr gut läßt sich Cadmium auch aus der Lösung des Doppelcyanides ausfällen, wobei dieselben Bedingungen einzuhalten sind wie bei Zink. Die Endreaktion wird durch Schwefelwasserstoffwasser (gelbes CdS) festgestellt; die Lösung ist dazu schwach anzusäuern, die auftretende Blausäure durch Kochen zu verjagen. Endlich wird ein guter Cadmiumniederschlag auch aus schwach (0,2 n) schwefelsaurer Lösung erhalten. Stromstärke 0,18 A., Spannung 2,85 Volt[1]).

Quecksilber

wird in mattierter Schale abgeschieden. Man verwendet nach Classen ca. 0,4 g Quecksilberchlorid und 4 bis 5 g Ammoniumoxalat, die man zu 120 ccm Flüssigkeit löst. Bei Anwendung einer Stromdichte von $D_{100} = 0,2$ A., einer Elektrodenspannung von 2,6 bis 3,7 Volt und einer Temperatur von 23 bis 30° nimmt die Ausscheidung ca. 5 Stunden in Anspruch. Sie wird wesentlich schneller zu Ende geführt, wenn Stromdichte und Spannung gesteigert werden, so daß die Elektrolyse bei $D_{100} = 1,0$ A., einer Spannung von 4,05 bis 4,7 Volt und einer Temperatur von 29 bis 37° nur ca. 1½ Stunde in Anspruch nimmt.

Nach Smith und Spencer[2]) versetzt man die 0,05 bis 0,1 % Hg enthaltende Lösung mit 0,5 bis 1,0 % Cyankalium, verdünnt mit Wasser auf ca. 120 ccm und elektrolysiert bei 65 bis 70° mit einer Stromdichte $D_{100} = 0,06$ bis 0,08 A. Die Analyse ist in 3 bis 4 Stunden beendet.

Der Niederschlag ist dicht und von grauer Farbe. Verluste, die man bei dieser Methode namentlich bei Anwendung stärkerer Ströme und höherer Temperatur erleiden kann, sind darauf zurückzuführen, daß Cyankalium auch bei Luftabschluß lösend auf Platin wirkt[3]). Da Silber solchen Angriffen nicht ausgesetzt ist, empfiehlt sich für diese Bestimmung eine Schutzversilberung der Platinschale.

Oder: Man setzt zur Quecksilberverbindung, welche als Chlorid, Sulfat, Nitrat oder auch in unlöslicher Form bis zu 2 g vorliegen kann. 1 bis 2 Volumprozent — bei Abwesenheit fremder Metalle, sonst 5 % — Salpetersäure von 1,36 spez. Gew., verdünnt mit Wasser auf 150 ccm und elektrolysiert mit $D_{100} = 1,0$ bis 0,5 A. und 3,6 bis 4 Volt.

Nach Harry M. Fernberger und Edgar F. Smith[4]) versetzt man die Salzlösung (ca. 0,12 g Hg) mit 30 ccm Dinatriumphosphatlösung (der Dichte 1,0358) und 5 ccm Phosphorsäurelösung (der Dichte 1,347) und elektrolysiert 4 Stunden mit $D_{100} = 0,04$ A. und 1,6 Volt bei 50°.

Die Endreaktion wird mit Schwefelwasserstoffwasser festgestellt (schwarzes HgS).

---

[1]) Wolmann, Zeitschr. f. Elektr. **3**, 543 (1897); P. Denso, daselbst **9**, p. 469 (1903).

[2]) Journ. am. chem. Soc. **16**, Heft 6 (1894).

[3]) Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, p. 11 (1903).

[4]) Journ. am. chem. Soc. **21**, p. 1001 (1899).

Kupfer

läßt sich aus seiner Lösung in Salpetersäure, in Ammoniumoxalat, in Ammoniak oder Cyankalium gut zur Abscheidung bringen.

1. Aus salpetersaurer Lösung. Man bringt ca. 1 g der Kupferverbindung in Lösung, verdünnt mit Wasser auf ca. 150 ccm und setzt 3 bis 5 Volumprozent Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzu, worauf man mit einer Stromdichte $D_{100} = 0,3$ bis 0,4 A. (und mehr) und einer Spannung von 2—2,5 Volt elektrolysiert. Man kann bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten oder die Abscheidung durch Erwärmen auf 50 bis 60° beschleunigen. Das Ende der Reaktion erkennt man am besten durch Prüfung mit frisch bereiteter, mit Salzsäure angesäuerter Ferrocyankaliumlösung.

Die Anwendung von Salpetersäure setzt die Abwesenheit von Chloriden voraus (Platinverlust durch Lösen!).

Man kann diese Methode auch zur Trennung derjenigen Metalle benutzen, welche bei Gegenwart von Salpetersäure nicht reduziert oder als Superoxyde auf der Anode ausgeschieden werden (z. B. Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Eisen, Mangan, Blei); dabei ist aber zu beachten, daß die Salpetersäure allmählich in Ammoniak übergeht, so daß man bei längerer Einwirkung des Stromes ab und zu etwas Salpetersäure nachgießen muß. Auch Anwesenheit kleiner Mengen von Antimon und Arsen schadet nicht; bei einigermaßen erheblichen Mengen aber scheiden sich diese bei längerer Stromwirkung auf dem Kupfer ab, wodurch dasselbe mehr oder weniger dunkel gefärbt erscheint. Um in solchen Fällen das Kupfer bestimmen zu können, glüht man kurze Zeit, wodurch das Kupfer oxydiert, Antimon und Arsen verflüchtigt werden. Das Kupferoxyd wird in Salpetersäure gelöst und nochmals elektrolytisch abgeschieden.

Statt mit Salpetersäure kann man die Lösung auch mit 8 bis 10% Schwefelsäure ansäuern.

Das Auswaschen des Kupferniederschlages muß bei Anwendung saurer Lösungen ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen werden.

2. Aus einer Lösung von saurem oxalsaurem Doppelsalz[1]): Das Kupfersalz wird in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat in der Platinschale gelöst und die Elektrolyse eingeleitet; ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange, so fügt man allmählich eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, umso reichlicher kann Oxalsäure, im ganzen ca. 25 bis 30 ccm, zugegeben werden. Bei der Analyse kupferarmer Substanzen kann man gleich zu Anfang die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen; bei konzentrierteren Lösungen würde ein derartiger Zusatz die Ausscheidung von schwer löslichem Kupferoxalat zur Folge haben.

Der Kupferniederschlag zeigt wie der aus Salpetersäure eine lebhaft rote Farbe.

Bei Anwendung von 1 g Kupfersulfat, 4 g Ammoniumoxalat und 120 ccm Flüssigkeit ist die Elektrolyse in 2 Stunden beendet, wenn $D_{100} = 1,0$ bis 0,8 A., die Elektrodenspannung = 2,8 bis 3,2 Volt und die Temperatur 58 bis 59° beträgt.

[1]) Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, p. 2899; 27, p. 2071.

3. Aus ammoniakalischer Lösung[1]. Um das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung als dichten, schönen Ueberzug zu erhalten, ist ein Zusatz von Ammoniumnitrat erforderlich. Ohne denselben scheidet sich das Metall im Anfange des Versuches zwar auch in schöner, dichter Form ab, gegen das Ende hin aber wird der Niederschlag braunrot und äußerst locker. Man fügt daher auf 1 g Kupfersulfat ca. 4 g Ammoniumnitrat hinzu, löst zu ca. 120 ccm und macht ammoniakalisch; die Stromdichte kann von 0,07 bis 0,27 A. pro Quadratdezimeter schwanken.

Der Kupferniederschlag hat ein amorphes Aussehen wie gewalztes Blech.

Zu beachten ist, daß die Lösung nicht zu konzentriert sein darf; aus einer Lösung, die 2 g Kupfer neben etwas Antimon enthalten hatte, wurde nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und Verdünnen auf 200 ccm kein Kupfer abgeschieden, ebensowenig zeigte sich Gasentwicklung; erst nach dem Verdünnen aufs Vierfache trat richtige Kupferabscheidung ein. Die unverdünnte Lösung zeigte hohen Oxydulgehalt, so daß die Erscheinung so zu erklären ist, daß sich am negativen Pole durch Reduktion immer Kuproammoniumnitrat, am positiven durch Oxydation daraus wieder Kupriammoniumnitrat bildet; oxydierende und reduzierende Wirkung halten sich so das Gleichgewicht, während bei verdünnten Lösungen der Reduktionsprozeß die Oberhand hat. Die Konzentrationsgrenze liegt bei 0,8 g Cu in 100 ccm.

Die Methode ist anwendbar bei Gegenwart von Chloriden und von selbst größeren Mengen Arsen; in letzterem Falle muß $D_{100} = 0,067$ A. gewählt werden.

Antimon in geringerer Menge ist unschädlich, bei Vorhandensein größerer Mengen fällt es gegen das Ende mit aus; Weinsäurezusatz gibt braunes, lockeres, unbrauchbares Kupfer. Es ist daher stets eine oberflächliche Trennung des Kupfers von der Hauptmenge des Antimons vorzunehmen, bevor man zur Elektrolyse schreiten darf (vgl. den Abschnitt „Kupfergewinnung aus Legirungen").

Zink wird bei einer Stromdichte $D_{100} = 0,07$ A. nicht mitgefällt.

Wismut und Blei beeinträchtigen die Fällung, Cadmium, Quecksilber und Nickel werden mit dem Kupfer abgeschieden.

In befriedigender Weise scheidet sich das Kupfer auch aus der Lösung seines Doppelcyanids aus. Man gibt zu 1 g Sulfat so viel möglichst reines, gelöstes Cyankalium, daß eine klare Lösung entsteht, verdünnt auf ca. 150 ccm und elektrolysiert bei 60° mit $D_{100} = 0,5$ A. und 4 bis 5 Volt. Dauer: 2 Stunden.

Silber.

Die Abscheidung des Silbers kann in salpetersaurer Lösung[2] vorgenommen werden; auf 120 ccm Flüssigkeit verwendet man 1 bis 2 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und fügt zur Vermeidung von Superoxydbildung 5 ccm Alkohol hinzu. Maximalgehalt 2,0 g Silber: $D_{100} = 0,04$ bis 0,05 A., 1,38 Volt und 60° C. Der blanke Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Sehr empfehlenswert ist die Fällung aus einer Lösung in Cyan-

---

[1] Oettel, Chem. Ztg. 1894, p. 879. — Rüdorff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, p. 3050.

[2] Luckow, Dingl. Polyt. Journ. **178**, p. 43. — Fresenius und Bergmann, Zeitschr. analyt. Chem. **19**, p. 324. — Piloty a. a. O. — F. W. Küster u. v. Steinwehr, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 451.

kalium[1]); man tut gut, letzteres chemisch rein anzuwenden. Nimmt man auf 0,2 bis 0,3 g Silber 1 g Kaliumcyanid und elektrolysiert bei 65 °, so ist bei einer Stromdichte von $D_{100} = 0,07$ A. die Analyse in ca. 3 1/2 Stunden beendet.

Bei 0,8 bis 0,87 g angewandtem Silbersulfat und ca. 3 g reinem Cyankalium in 120 ccm Flüssigkeit ist die Elektrolyse beendet in 5 Stunden, wenn die Stromdichte $D_{100} = 0,2$ bis 0,3 A., die Elektrodenspannung 3,7 bis 3,72 Volt und die Temperatur 25°; in 1 3/4 Stunden, wenn die Stromdichte $D_{100} = 0,5$ A., die Spannung 4,6 bis 4,8 Volt und die Temperatur 20 bis 30° beträgt.

Das Silber scheidet sich fest anhaftend und schön matt aus.
Die Endreaktion wird mit Salzsäure (AgCl) festgestellt.

Gold

scheidet sich in dichter, schöner Form unter denselben Bedingungen wie Silber aus. Als Vorbereitung zur Analyse ist das Innere der Platinschale mit einem dichten Ueberzuge von Silber zu versehen, da der Goldüberzug nur durch Königswasser zu entfernen sein würde.

Zinn.

Man fällt das Zinn aus mit saurem Ammonoxalat angesäuerter und während der ganzen Zeit sauer gehaltener Lösung. Man löst z. B. 1 g Zinnammoniumchlorid, $SnCl^4$, $2 NH^4Cl$, in 120 ccm gesättigter Lösung von saurem Ammoniumoxalat, beginnt die Elektrolyse mit einer Stromdichte $D_{100} = 0,2$ A. und steigert sie bis auf 0,5 A.; die Spannung kann 2,7 bis 3,8 Volt, die Temperatur 25 bis 35° betragen. Die Analyse nimmt dann 8 bis 10 Stunden in Anspruch.

Man kann auch so verfahren, daß man mit neutralem Ammoniumoxalat das Doppelsalz bildet und darauf mit Essigsäure ansäuert, welche bei Gegenwart von Chloriden auch das auftretende Chlor bindet. Man fügt etwa 100 ccm gesättigte Ammonoxalatlösung zu der Lösung des Zinnsalzes und säuert mit 15 ccm 50%iger Essigsäure an. Man kann die Stromdichte bis auf $D_{100} = 1$ A. steigen lassen; die Dauer der Analyse beträgt etwa 6 Stunden.

Der Niederschlag erscheint bei diesem Verfahren strahlig-kristallinisch; er haftet auf mattierten Schalen besser als auf polierten[1]).

Sehr schön, spiegelblank und silberglänzend wird der Zinnniederschlag, wenn man nach folgender Methode[2]) arbeitet: Zu der Lösung des Zinnsalzes, die bei eingetretener Trübung durch einige Kubikzentimeter Oxalsäurelösung zu klären ist, gibt man 0,3 bis 0,5 g schwefelsaures oder salzsaures Hydroxylamin, 2 g Ammoniumacetat und 2 g Weinsäure, worauf man mit Wasser auf 150 ccm auffüllt und bei 60 bis 70° mit einem Strom von $D_{100} = 0,99$ bis 1 A. und einer Elektrodenspannung von ca. 5 Volt elektrolysiert. Während der Elektrolyse ist durch ein gut schließendes Deckglas die Verdunstung möglichst zu verhindern, da sich sonst ein dunkler Rand bildet; eventuell muß man ab und zu etwas Wasser nachgießen.

---

[1]) Rüdorff, Zeitschr. angew. Chem. 1892, p. 5. — Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 2073.

[2]) Engels, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 418 (1896).

Die Analyse ist bei einem Gehalte von etwa 0,3 g Zinn in drei Stunden beendet.

Auch aus der Lösung des Ammoniumsulfosalzes ist das Zinn als blanker, stahlgrauer Metallbeschlag zu erhalten. Dazu wird die betreffende Zinnsalzlösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und in gelbem Schwefelammon gelöst. Man verdünnt auf ca. 150 ccm und elektrolysiert bei 50 bis 60° C. mit D_{100} = 1 bis 2 A. und 3,5 bis 4 Volt.

Das Ende der Reaktion wird mit konzentriertem Schwefelwasserstoffwasser — bei der letztangegebenen Methode einfach durch Uebersättigen mit Säure — und einem Tropfen Salzsäure (schwarzbraunes SnS oder gelbes SnS^2[2]) festgestellt.

Zinn in Zinnerzen: 1 g Erz wird mit einer Mischung von je 2,5—3 g Soda und Schwefel eine Stunde lang bei Rotglut geschmolzen; es geschieht dies zur Vermeidung von Oxydation in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem zweiten ebensolchen steht. Das Sulfostannat wird in 40 bis 50 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und der Rückstand nochmals in gleicher Weise geschmolzen. Die vereinigten Lösungen säuert man schwach mit Salzsäure an, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen, fügt noch 10 ccm Salzsäure der Dichte 1,20 hinzu und trägt langsam Natriumperoxyd ein (2 bis 3 g), bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach 2 bis 3 Minuten langem Kochen wird vom Schwefel abfiltriert, und das Filtrat bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages mit Ammoniak und dann mit 50 ccm einer 10%igen Lösung von saurem Ammonoxalat versetzt. Diese Lösung wird mit $D_{100} = 0,1$ A. und 4 Volt elektrolysiert[1]).

Blei.

Die Abscheidung des Bleies geschieht an der Anode als Superoxyd; sie erfordert das genaue Einhalten einiger bestimmter Bedingungen, sowie die Anwendung mattierter Platinschalen; notwendig ist die Anwendung von Salpetersäure[2]).

Nach Classen[3]) verfährt man folgendermaßen: Nach erfolgter Lösung des Bleisalzes (ca. 1 g Nitrat) fügt man ca. 20 ccm Salpetersäure von 1,35 bis 1,38 spez. Gew. hinzu, verdünnt mit Wasser auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 50 bis 60° und elektrolysiert mit einem Strome von D_{100} = 1,5 bis 1,7 A. und 2,4 Volt. Setzt man das Erwärmen während der Elektrolyse fort, so ist die Fällung bei Mengen bis zu 1,5 g Bleisuperoxyd nach 3, bei größeren Mengen nach 4 bis 5 Stunden beendet.

Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich durch Zusatz von ca. 20 ccm Wasser zum Elektrolyten und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benetzten Elektrodenoberfläche. Ist eine solche nach 10 bis 15 Minuten nicht sichtbar, so wird der Niederschlag mit Wasser, darauf mit Alkohol gewaschen und bei 180 bis 190° getrocknet[4]). $PbO^2 = 0,866 Pb$.

Die Abscheidung des Bleies unter obigen Bedingungen gestattet auch die elektrolytische Bestimmung des Metalls im Bleiglanze[5]), wofür A. Kreich-

[1]) E. D. Campbell und E. C. Champion, Journ. am. chem. Soc. **20**, p. 687; Chem. Zentr. 1898, II, p. 873.
[2]) Luckow l. c.
[3]) Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 163.
[4]) S. darüber auch Kreichgauer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 315.
[5]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **9**, p. 89.

gauer folgenden Gang angibt: 0,5 g der zerkleinerten Probe werden in ein geräumiges (400 bis 500 ccm fassendes), trockenes Becherglas gebracht und durch Klopfen an die Glaswand auf dem Boden desselben ausgebreitet. Man gibt hierauf wenig, den Boden gut bedeckende, konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade oder einer entsprechend heißen Asbestplatte. Man gibt allmählich so viel Salzsäure hinzu, wie zur Ueberführung des Sulfids in Chlorid erforderlich ist. Ist das Erz nicht schieferhaltig, so erkennt man das Ende der Reaktion an dem Verschwinden der schwarzen Teilchen, doch ist anzuraten, auch die Probe auf Schwefelwasserstoff zu machen. Wird bleihaltiges, feuchtes Filtrierpapier nicht mehr dunkel gefärbt, so erhitzt man stärker bis zur völligen Lösung der Chloride und gießt Kalilauge (1 : 3) bis zur Wiederauflösung des Niederschlages hinzu.

Bei Gegenwart von Antimon gibt man hierauf 1 bis 2 g Weinsäure hinzu und erwärmt einige Minuten auf 70 bis 100°. In die abgekühlte, alkalische Lösung wird Kohlendioxyd geleitet; in 1½ bis 2 Stunden ist sämtliches Blei als Karbonat gefällt, welches bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen wird. Die Lösung des Karbonats geschieht auf dem Filter mit einem Gemisch aus Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 7 Teilen Wasser, worauf die Elektrolyse unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführt wird.

Wismut.

Man erhält schnelle und sehr genaue Resultate, wenn man das Wismut auf der Drahtnetzkathode niederschlägt und das zu untersuchende Metall oder Salz nur in so viel Salpetersäure löst, daß sich beim Verdünnen der Lösung auf 100 ccm kein basisches Salz abscheidet; man erhitzt die Flüssigkeit dann bis nahe zum Sieden, entfernt die Flamme und elektrolysiert mit einer Spannung von 2 Volt. Die Stromdichte ist bis zu 0,1 g Bi in 100 ccm zu 0,5 A. oder auch höher, bis zu 0,05 g Bi nicht über 0,1 A. zu wählen. Die Ausfällung dauert 2 bis 3 Stunden; das Metall ist ohne Stromunterbrechung zu waschen [1]).

Mangan.

Das Mangan wird in der als Anode geschalteten Platinschale als Superoxydhydrat gefällt und nach dem Glühen als Mn^3O^4 gewogen. Man führt die Bestimmung wie folgt aus:

Das Mangansalz, welches als Sulfat vorliegen muß, wird in ca. 50 ccm Wasser gelöst, 10 g Ammoniumacetat und 1½ bis 2 g Chromalaun hinzugefügt und mit Wasser bis auf 150 ccm aufgefüllt, worauf man in mattierter Schale bei 80° mit einer Stromdichte $D_{100} = 0{,}6$ bis 0,9 A. und einer Elektrodenspannung von 3 bis 4 Volt elektrolysiert [2]). Die angegebenen Verhältnisse haben sich am günstigsten erwiesen für die Abscheidung von 0,2 bis 0,25 g Mangansuperoxyd. Nach ca. ¾ Stunden ist alles Mangan abgeschieden; es wird dann die Flüssigkeit abgegossen und die Schale mehrmals mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, getrocknet und bei möglichst hoher Temperatur einige Minuten geglüht. Der geglühte Niederschlag muß, da er geringe Mengen Chromsäure einschließt, noch mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und noch einmal geglüht werden.

Zu beachten ist, daß bei dieser Elektrolyse die Schale eine geringe — ca. 1 mg — Gewichtsabnahme zeigt, so daß bei der Berechnung

[1]) O. Brunk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, p. 1871 (1902).
[2]) Engels, Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 414 (1896) u. 3, p. 286 (1897).

des Manganoxyduloxyds das Gewicht der gereinigten und getrockneten Schale nach der Elektrolyse zu Grunde zu legen ist. $Mn^3O^4 = 0{,}7205$ Mn.

Das Verfahren eignet sich auch zur direkten Bestimmung des Mangans in den Salzen der Mangansäure und der Uebermangansäure. Dazu versetzt man die Salzlösung mit 5 ccm Essigsäure (1 : 2) und so viel Wasserstoffsuperoxyd, daß die Lösung farblos ist, worauf man durch Zusatz von 0,2 bis 0,4 g Chromsäure das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Da die Flüssigkeit während der Elektrolyse ziemlich stark schäumt, darf die Platinschale nicht zu voll gefüllt werden.

Das Ende der Reaktion stellt man durch Kochen einer Probe mit etwas Bleisuperoxyd und einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure fest (Bildung von roter Uebermangansäure).

Eisen

wird aus der Lösung seiner Doppeloxalate[1]) abgeschieden.

Man löst 6 bis 7 g Ammoniumoxalat in möglichst wenig Wasser und fügt die Eisenlösung nach und nach unter beständigem Umrühren hinzu; darauf verdünnt man mit Wasser auf ca. 120 ccm und elektrolysiert bei mäßiger Wärme unter Anwendung einer Stromdichte $D_{100} = 1{,}0$ bis 1,5 A. und einer Elektrodenspannung 3 bis 4 Volt.

Die Endreaktion wird durch Rhodankalium festgestellt. Der Niederschlag ist hell metallisch.

Sollte sich während der Elektrolyse Eisenhydroxyd bilden, so wird dasselbe durch einige Tropfen Oxalsäurelösung wieder aufgelöst.

Die Anwesenheit von Chloriden und Nitraten ist zu vermeiden.

Nicholson und Avery[2]) empfehlen einen als geeignet befundenen Zusatz von Borax und geben folgende Badzusammensetzung an: 0,1 g Eisen als Sulfat, 5 g Ammonoxalat, 5 ccm konzentrierte Boraxlösung und Wasser zu 150 ccm Flüssigkeit. Stromdichte 0,07 bis 0,125 A. Die Entfernung einer etwa auftretenden braunen Oxydhaut bewerkstelligen sie durch kurzes Anlegen der Anode an die Platinschale.

Das Eisen wurde vom Verfasser stets kohlenstoffhaltig befunden, doch ist der dadurch bedingte Fehler gering[3]).

Kobalt und Nickel

werden aus den Lösungen ihrer Doppelsalze mit Cyaniden, Oxalaten und Sulfaten, gemischt mit alkalischen, essigsauren, weinsauren und zitronensauren Salzen oder aus ammoniakalischen Lösungen ausgeschieden. Die organisch-sauren Zusätze liefern aber meist kohlenstoffhaltiges Metall[3]).

Classen (l. c.) setzt der Salzlösung 4 bis 5 g Ammoniumoxalat hinzu und verdünnt auf ca. 120 ccm. Die Niederschläge scheiden sich schön metallisch ab, wenn man bei 60 bis 70°, einer Stromdichte $D_{100} = 1$ A. und einer Spannung von 3 bis 4 Volt elektrolysiert.

---

[1]) Classen, Zeitschr. f. Elektr. 1, p. 290.

[2]) Nicholson u. Avery, Journ. amer. chem. Soc. 18, p. 654 (1896).

[3]) S. darüber auch E. Göcke, Diss. Bonn 1900; Jahrb. f. Elektr. VIII.

Nach Fresenius und Bergmann[1]) löst man 1 g Nickelsulfat in etwas Wasser, fügt eine Lösung von 5 bis 10 g Ammonsulfat und 30 bis 40 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu und elektrolysiert mit $D_{100} = 1,5$ A. und 3,5 bis 3,8 Volt bei 50 bis 60°. Dauer ca. 1 Stunde. Auswaschen ohne Stromunterbrechung.

Vortmann[2]) setzt der Salzlösung Weinsäure oder Zitronensäure und Natriumkarbonat im Ueberschusse hinzu und elektrolysiert mit einer Stromdichte $D_{100} = 0,3$ bis 0,4 A. Der Niederschlag kann Spuren Kohle enthalten.

Sorgfältige Untersuchungen über die elektrolytische Abscheidung von Kobalt und Nickel hat Oettel[3]) angestellt. Er analysiert in einem Becherglase und benutzt als Kathode ein Platinblech von (5,5 × 8 cm).2 = 88 qcm Oberfläche und als Anode zwei Platinspiralen, welche in einen nach oben geführten Stiel auslaufen, so daß eine Gabel entsteht, deren spiralige Zinken beiden Seiten des Kathodenblechs gegenüberstehen. Die Nickellösung wird mit Chlorammonium versetzt, deren Menge mindestens so groß sein muß, daß sie zur Bildung des Doppelsalzes ausreicht; man fügt alsdann Ammoniak hinzu, und zwar wenigstens 10 Volumprozent (spez. Gew. 0,92), weil sich sonst auf der Anode schwarzes Nickeloxyd abscheidet.

Die Stromdichte D_{100} kann zwischen 0,2 und 0,4 A. schwanken; unter dieser Grenze wird die Abscheidung zu sehr verzögert; darüber hinaus zu gehen, hat nur dann Zweck, wenn große Mengen niederzuschlagen sind und Zeit gespart werden soll. Solange die Lösung noch nickelreich ist, kommt die beschleunigende Wirkung einer hohen Stromdichte voll zur Geltung, ist aber die Lösung nahezu entfärbt worden, so macht es wenig Unterschied, ob die letzten Reste mit 0,4 oder 0,2 A. niedergeschlagen werden, es dauert in beiden Fällen unverhältnismäßig lange. Will man diese Zeitdauer abkürzen, so ist es viel rationeller, dies durch Anwendung konzentrierter Lösung als durch übermäßig hohe Stromdichte zu bewirken.

Ist das Volumen der zu elektrolysierenden Lösung gering, 50 bis 100 ccm, so kann man das Ende der Fällung erkennen, indem man eine Kleinigkeit der farblos gewordenen Lösung mit Schwefelammon prüft. Liegen jedoch größere Flüssigkeitsmengen vor, 200 bis 300 ccm, so versagt die Probe mit Schwefelammon[4]); man prüft dann besser mit sulfokohlensaurem Ammonium. Unter 0,001 g Nickel läßt sich in 200 ccm ammoniakalischer Lösung nicht ohne weiteres mehr nachweisen. Man muß in diesem Falle nach dem Zusatze von etwas Sulfokarbonat die Lösung stark einengen, wobei sich vorhandenes Nickel als Sulfid in schwarzen Flittern oder als Beschlag der Glaswand abscheidet.

Völlige Abwesenheit von Salpetersäure ist bei der Bestimmung Erfordernis. Liegen kleine Mengen Nickel als Nitrat vor, so kommt man am raschesten zum Ziele, wenn man mit Kalilauge fällt und den Niederschlag nach dem Auswaschen auf dem Filter in Salzsäure löst. Bei größeren Mengen geht man am sichersten, wenn

---

[1]) Fresenius u. Bergmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. **19**, p. 320 (1880).
[2]) Monatsh. f. Chem. **14**, p. 536.
[3]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**, p. 192.
[4]) Leorenier, Chem. Ztg. 1889, p. 431.

man die Salpetersäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure auf dem Sandbade entfernt[1]) und die Elektrolyse danach in ammoniakalischer Sulfatlösung ausführt (s. o.).

Zu Anfang der Elektrolyse scheidet sich häufig auf der Anode etwas Oxyd ab, das aber später wieder in Lösung geht.

Bei einer Stromdichte von $D_{100} = 0,45$ A. dauert die Ausfällung des Nickels 6 bis 8 Stunden.

Das Kobalt scheidet sich unter denselben Verhältnissen lange nicht so leicht in schöner, metallischer Form ab wie das Nickel, man erhält vielmehr oft Niederschläge von schwarzer, unansehnlicher Farbe; die rote, ammoniakalische Kobaltlösung färbt sich anfangs dunkler infolge Bildung von Oxydsalz, später entfärbt sie sich allmählich wieder. Die stete Bildung von Oxydsalz bringt es mit sich, daß man hohe Stromdichten anwenden muß, damit die Reduktionswirkung des Stromes stets die Oberhand behält. Die besten Resultate erhält man mit $D_{100} = 0,4$ bis 0,5 A. Die Menge des vorhandenen Chlorammons muß mindestens das Vierfache vom Kobalt betragen, ein Ueberschuß bis zur dreißigfachen Menge schadet nichts. Von wesentlichem Einfluß ist der Gehalt an freiem Ammoniak. Mit steigendem Gehalte werden die Niederschläge immer heller, bis sie metallisch blank wie Nickel aussehen, wenn die Flüssigkeit $^1/_5$ des Volums freies Ammoniak (spez. Gew. 0,92) enthält. Bei diesem Ammoniakgehalte tritt zugleich die Bildung von Oxydsalz wesentlich zurück, die Flüssigkeit dunkelt nur wenig im Anfange nach und die Elektrolyse verläuft rascher als bei Anwendung von weniger Ammoniak. Wichtig ist die Konzentration. Bei $D_{100} = 0,5$ A. ist bei 0,25 g Kobalt in 100 ccm ein Ammoniakzusatz von 15 bis 20 ccm genügend; bei doppelt so hohem Kobaltgehalte sind schon 40 bis 50 ccm Ammoniakflüssigkeit notwendig.

Die letzten Spuren von Kobalt bedürfen zur Ausfällung noch längerer Zeit als die von Nickel.

Im übrigen sind die für Nickel brauchbaren Methoden auch bei Kobaltbestimmungen anwendbar.

Antimon

wird unter Anwendung einer mattierten Platinschale und 1 g Salz (z. B. Brechweinstein) in Wasser gelöst und zu ca. 80 ccm einer gesättigten Schwefelnatriumlösung gegossen. Man verdünnt auf ca. 150 ccm und arbeitet bei 55 bis 70° mit einer Stromdichte von $D_{100} = 1,0$ bis 1,2 A. und einer Elektrodenspannung von ca. 1,5 Volt; die Analyse ist in ca. $2^1/_2$ Stunden beendet, worauf ohne Stromunterbrechung ausgewaschen wird. Das Ende der Reaktion wird durch Uebersättigen einer Probe mit verdünnter Schwefelsäure und Erwärmen festgestellt (rotes Sb^2S^3, durch S nüanciert).

Das abgeschiedene Antimon ist metallisch glänzend und fest anhaftend[2]).

H. Ost und Klapproth[3]) empfehlen bei dieser Bestimmung

---

[1]) Fresenius u. Bergmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. **19**, p. 314.
[2]) Classen u. Piloty, a. a. O.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, p. 827.

die Anwendung eines Diaphragmas, um zu verhüten, daß bei nicht rechtzeitiger Unterbrechung der Elektrolyse das ausgefällte Antimon durch das nach der Kathode diffundierende Polysulfid wieder gelöst wird. Da solche Lösung durch Zusatz von Cyankalium, das zerstörend auf die Polysulfide wirkt, vermieden wird, so empfiehlt sich derselbe und zwar in solcher Menge, daß die Flüssigkeit stets farblos ist. Ein Diaphragma ist dann überflüssig [1]). — Gilt es neben der Bestimmung von Antimon gleichzeitig eine Trennung von Zinn auszuführen, so darf die Badspannung 1 Volt nicht überschreiten; doch empfiehlt sich stets ein genügender Zusatz von Cyankalium (die Flüssigkeit muß stets farblos sein), sonst fallen die Resultate bei Verbindungen des 5-wertigen Antimons zu niedrig aus [1]). Die Spannung darf 1,1 Volt, die Temperatur 30° nicht überschreiten.

Der Zersetzungsvorgang geht nach Ost folgendermaßen vor sich:

1. $Na^2S = Na^2 + S$,
2. $5Na + Na^3SbS^4 = Sb + 4Na^2S$.

Trennungen von Metallen.

Zink von Eisen [2]).

Die Lösung der beiden Metalle wird mit einigen Grammen Kaliumnatriumtartrat versetzt und durch gelindes Erwärmen Lösung hergestellt; bei Vorhandensein freier Säure kann dabei ein Niederschlag auftreten; unbekümmert darum gibt man in mäßigem Ueberschusse reine, eisenfreie, 10 bis 20%ige Natronlauge hinzu und elektrolysiert die klare, farblose oder blaßgrüne Lösung mit einem Strome von 2 Volt × 0,07 bis 0,1 A.; anfangs muß man in der Kälte arbeiten, später, wenn die Flüssigkeit die gelbrote Farbe der Eisenoxydsalze angenommen hat, ist Erwärmen auf 50 bis 60° förderlich. Das Eisen ist völlig ausgefällt, wenn ein herausgenommener Tropfen mit Schwefelammonium keine dunkle Färbung mehr gibt.

Vortmann [3]) zieht es vor, die Lösung der beiden Metalle mit zur Bildung der Doppelsalze genügenden Mengen von Kaliumcyanid zu versetzen und das Eisen zur Verhinderung seiner Fällung durch Zusatz von Natronlauge in Natriumferrocyanid überzuführen. Durch 0,3 bis 0,6 A. Stromdichte wird das Zink gefällt.

Zink von Cadmium [4]).

Zink und Cadmium werden nach A. Waller leicht getrennt, wenn man die Oxyde der beiden Metalle in Chloride verwandelt, die in ca. 120 ccm Wasser gelöst und mit 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat versetzt werden, worauf man bei 80 bis 85° C. mit 0,01 bis 0,02 A. und 0,3 Volt elektrolysiert. Die vom Cadmiumniederschlage abgegossene, durch das Waschwasser verdünnte Zink-

[1]) Arthur Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, p. 2348 (1903).
[2]) Vortmann, Elektrochem. Zeitschr. **1**, p. 6.
[3]) Monatsh. f. Chem. **14**, p. 536.
[4]) A. Waller, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 241; P. Denso, daselbst **9**, p. 470 (1903).

lösung wird konzentriert und in einer verkupferten Schale bei 50 bis 60° zunächst 3 bis 4 Minuten ohne Säurezusatz mit 1 bis 1,5 A. elektrolysiert, dann tropfenweise mit Weinsäurelösung versetzt und das Zink völlig ausgefällt, das schließlich ohne Stromunterbrechung ausgewaschen wird.

Die Trennung beider Metalle läßt sich bequem auch in schwefelsaurer Lösung ausführen. P. Denso verwendet bei etwa gleichem Gehalt der Lösung an beiden Metallen 0,2n schwefelsaure Sulfatlösung. 0,08 A. und 2,6 Volt; nach 6 Stunden ist das Cadmium (0,108 g) ausgefällt. Enthält die Lösung neben wenig Cadmium viel Zink, so elektrolysiert man mit 0,25 bis 0,22 A. und 2,6 bis 2,88 Volt über Nacht.

Zink von Quecksilber.

Man versetzt die Lösung der beiden Metallsalze (ca. 1 g) mit 30 ccm Dinatriumphosphatlösung (Dichte 1,0358), löst den entstehenden Niederschlag mit Phosphorsäurelösung (Dichte 1,347), füllt zu ca. 150 ccm auf und elektrolysiert mit $D_{100} = 0,04$ A. und 1,6 Volt bei 50° C.[1]. Das Quecksilber fällt aus.

Quecksilber von Blei

wird getrennt, wenn die Lösung der Salze mit 15 bis 20% Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt und mit einer Stromdichte von 0,2 A. elektrolysiert wird[2]).

Quecksilber von Kupfer.

1 g Salzmischung wird gelöst und mit überschüssigem Cyankalium versetzt. Die auf ca. 150 ccm verdünnte Lösung wird mit einer Stromdichte von 0,01 bis 0,06 A. und 1,2 bis 1,9 Volt bei 65° elektrolysiert. In 3 bis 4 Stunden ist das Quecksilber abgeschieden. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert, durch Kochen die Blausäure vertrieben und nach S. 265 das Kupfer bestimmt[3]).

Nach derselben Methode gelingt die Trennung des Quecksilbers von Kupfer und Cadmium, sowie von Kupfer, Cadmium und Zink[3]).

Kupfer von Zink (Bronzen, Messing etc.).

Das Gemisch der Sulfate wird gelöst, mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf 120 ccm verdünnt und mit einer Stromdichte von 0,5 A. und 2,5 Volt elektrolysiert. Die abgeheberte, entsprechend konzentrierte, entkupferte Lösung wird mit Alkalilauge neutralisiert, mit 4 g Ammonoxalat versetzt und unter Ansäuern mit

---

[1]) Harry M. Fernberger u. Edgar F. Smith, Journ. amer. chem. Soc. 21, p. 1001 (1899).
[2]) Heidenreich, Ber. d. deutsch. Ges. 29, p. 1585.
[3]) C. Roscoe Spare u. Edgar F. Smith, Journ. amer. chem. Soc. 23, p. 579 (1901).

Weinsäure bei 55 bis 60° mit einer Stromdichte von 0,5 bis 1 A. und ca. 3,5 Volt das Zink gefällt[1]).

Zur Bestimmung des Kupfers in Bronzen werden 5 g der Legierung mit einem Gemisch von 25 ccm Salpetersäure von 36° Bé. und 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure behandelt, auf 350 ccm mit Wasser verdünnt und bis nahe zum Sieden so lange erhitzt, bis der das Zinn enthaltende unlösliche Anteil sich abgesetzt hat. Die klare Lösung wird in gewöhnlicher Weise entkupfert.

Die kupferfreie Flüssigkeit wird eingedampft, bis sie nur wenige Tropfen Schwefelsäure enthält, dann in Salzsäure und Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt, das mit Kochsalzlösung gewaschene Zinnsulfid in gelbem Schwefelammonium gelöst und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einer 9 g Kaliumchlorat enthaltenden wässerigen Lösung und Salzsäure behandelt, eingedampft, mit 30 ccm Salzsäure und Wasser aufgenommen, filtriert, mit 30 g Ammonoxalat versetzt, auf 350 ccm verdünnt und bei 90° mit 0,7 A. elektrolysiert. Die Fällung dauert 12 Stunden. Die abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert, mit 15 ccm 10%iger Ammonnitratlösung, 13,8 g Ammoniumacetat und 3 ccm Essigsäure versetzt. Nach Verdünnen auf 350 ccm wird 12 Stunden lang mit 0,6 A. elektrolysiert. (Eisen schlägt sich eventuell mit dem Zink nieder und ist mittels Permanganat zu bestimmen. Blei muß eventuell in einer neuen Probe der Bronze bestimmt werden[2]).)

Bei Analysen von Messing werden Kupfer und Zink in derselben Weise bestimmt.

Eine erhebliche Beschleunigung erfährt die Kupferabscheidung durch Platinieren und Bewegen der Kathode (S. 256).

Kupfer von Cadmium

läßt sich in salpetersaurer Lösung unter den für Kupfer angegebenen Bedingungen trennen[3]).

Lösungen der Sulfate der beiden Metalle werden in 0,1n-schwefelsaurer Lösung getrennt, wenn man mit 2 Volt Spannung (1 Akkumulator) arbeitet; es ist nämlich die Zersetzungsspannung in normaler Konzentration bei 20° für $CuSO^4$ 1,48 Volt, für $CdSO^4$ aber 2,24 Volt, so daß man mit 1 Akkumulator nur Kupfer ausfällen kann (S. 254).

Kupfer und Silber.

Das Silber scheidet sich zuerst aus, wenn man in stark salpetersaurer Lösung bei 70° mit einer Spannung von 1,38 Volt und einer Stromdichte von 0,3 A. elektrolysiert. Durch Steigerung der Span-

---

[1]) E. Wagner, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 615; s. a. P. Denso, daselbst 9, p. 463 (1903).

[2]) A. Hollard, Compt. rend. 128, p. 1003 u. 1063; 124, p. 1451.

[3]) Wallace u. Smith, Journ. amer. chem. Soc. 19, p. 70; Smith, das. 19, p. 870.

nung auf ca. 2,5 bis 2,8 Volt wird aus dem Filtrat das Kupfer abgeschieden[1]).

Ebenso eignet sich zur Trennung der beiden Metalle die Form der Doppelcyanüre[2]). Stromdichte 0,015 bis 0,04 A.; 2,5 Volt; 65° C. Die Abscheidung von 0,2 g Silber dauert ca. 4 Stunden. Mittels dieser Methode gelingt auch die Trennung des Silbers von Cadmium und Kupfer, von Kupfer, Cadmium und Zink, sowie von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel.

Kupfer und Blei

sind in salpetersaurer Lösung leicht zu trennen, da Kupfer als Metall sich auf der Kathode, Blei als Superoxyd auf der Anode niederschlägt. Man verwendet die Metalle am besten in der Form der Nitrate, löst das Gemisch (1 bis 2 g) derselben in Wasser, gibt 15 ccm Salpetersäure und Wasser bis zu 130 bis 150 ccm hinzu und elektrolysiert mit Strömen von 1 bis 1,5 A. Dichte und 1,4 Volt Spannung bei 60°, wobei die Schale Anode ist. Auf dieser scheidet sich innerhalb 1 bis 1 1/2 Stunden alles Blei als Bleisuperoxyd aus. Man hebert die noch kupferhaltige Lösung in eine andere Schale (oder Becherglas) ab, bringt die durch das Waschwasser stark vermehrte Flüssigkeit auf ein geeignetes Volum, gibt 10 ccm Salpetersäure zu und elektrolysiert unter Verwendung der bei der Bleifällung benutzten, mit Kupfer überzogenen Kathode, die nunmehr zur Anode gemacht wird, mit $D_{100} = 1$ A. und 2,5 Volt. Das auf der Anode sitzende Kupfer löst sich nach Einschaltung des Stromes schnell auf und wandert an die als Kathode dienende Schale bezw. den Konus oder das Platindrahtnetz.

Bei Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Produkte macht sich das durch Oxydation entstehende Bleisulfat in unliebsamer Weise bemerkbar, dessen Auflösung in Salpetersäure, je nach der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit, oft mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Analyse selbst.

Ist infolge von Oxydation von Schwefel oder durch Doppelumsetzung von Bleinitrat und Kupfersulfat Bleisulfat entstanden, so versetzt man zunächst mit Ammoniak in geringem Ueberschusse und erwärmt einige Minuten. Hierdurch wird das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd umgewandelt. Diese Flüssigkeit gießt man nach und nach in die Platinschale, welche ca. 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält, und rührt beständig mit der Elektrode um. Das sich zurückbildende Bleisulfat löst sich — je nach der Menge — nun entweder sofort gänzlich oder zum größten Teile, so daß auch der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. Das Gefäß, in welchem die Umsetzung mit Ammoniak vollzogen wurde, wird zunächst mit wenig Salpetersäure und dann mit Wasser gereinigt[3]).

Kupfer und Mangan

sind an sich leicht elektrolytisch zu trennen, da das Mangan als Superoxyd sich an der Anode abscheidet. Eine Schwierigkeit aber liegt darin, daß das Mangansuperoxyd sehr zum Abblättern neigt, so daß aus den meisten Lösungen nur kleine Mengen Mangan festhaftend ausgefällt werden können. Man verwende daher ein Salzgemisch, das nicht mehr als 0,5 g Mangansalz (Sulfat oder Nitrat) enthält, löse das-

[1]) N. Revay, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 313 u. 329.
[2]) W. H. Fernweiler u. Edg. F. Smith, Journ. amer. chem. Soc. 23, p. 582.
[3]) Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 164.

selbe in 130 ccm Wasser und säure mit ca. 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure an. Stromdichte: bis 1 A.; Temperatur: 50 bis 60° C. Dauer der Elektrolyse: 2 bis 3 Stunden. Man wägt den getrockneten Niederschlag nach dem Glühen als Mn^3O^4.

Die Ausführung der Analyse und die Bestimmung des Kupfers geschieht wie im vorstehenden Beispiel (Kupfer-Blei).

Kupfer und Eisen

sind voneinander am besten in schwefelsaurer Lösung zu trennen. Im ersteren Falle versetzt man die Lösung des Salzgemisches (1 : 150) mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 1 A. und einer Spannung von 2,5 bis 3 Volt. Ist die Lösung kupferfrei, so hebert man sie ab, wäscht ohne Stromunterbrechung aus, konzentriert, neutralisiert mit Ammoniak, löst 5 g Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit und elektrolysiert mit 1 bis $1^1/_2$ A. Dichte und 3,5 bis 3,8 Volt bei 30 bis 40° C.

Kupfer und Nickel (bezw. Kobalt).

Zur Ausfällung des Kupfers verfährt man genau wie bei dem vorstehenden Beispiel. Die entkupferte und konzentrierte Lösung wird ammoniakalisch gemacht und aus derselben dann das Nickel gefällt; $D_{100} = 1,5$ A.; Spannung: 3,5 bis 3,8 Volt; Temperatur: 50 bis 60°.

Noch einfacher gestaltet sich nach P. Denso (l. c.) die Trennung, wenn man die Lösungen der Sulfate 0,2n-schwefelsauer macht; mit 1 Akkumulator (2 Volt Spannung) fällt man dann das Kupfer, worauf man nach fast völliger Neutralisation des Filtrats mit 2 Akkumulatoren unter Zuhilfenahme eines kleinen Vorschaltwiderstandes (3,3 Volt) das Nickel fällt.

Kupfer und Arsen.

Das Arsen muß als Arsensäure in der Lösung sein; man säuert mit etwas Salpetersäure oder Schwefelsäure an und elektrolysiert. Ueberschreitet man die Spannung von 1,8 Volt nicht, so fällt das Kupfer arsenfrei aus[1]).

Nach Smith läßt sich Arsen aus einer zu elektrolysierenden Kupferlösung durch Abdampfen mit Brom entfernen. Low führt dieses Verfahren in der Weise aus, daß er eine Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom zu der schwach salzsauren Kupferlösung hinzufügt, kurze Zeit kocht und dann mit 10 ccm starker H^2SO^4 zum Sieden erhitzt, wobei alles Arsen entweicht.

Antimon entfernt Head, indem er die salzsaure Lösung bis nahe zur Trockne verdampft, dann mit einer Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom bis zur Teigkonsistenz konzentriert, 20 ccm Brom zusetzt und auf dem Sandbade abdampft, bis sich keine weißen Dämpfe von Antimonbromid mehr zeigen und das Kupfersalz völlig trocken und hellgrau geworden ist[2]).

Die Analyse des Handelskupfers und die Bestimmung seines Gehalts an Kupfer, Arsen, Antimon, Nickel, Kobalt, Eisen, Silber, Blei und Schwefel wird im Zentrallaboratorium der Compagnie française des Métaux nach

---

[1]) N. Revay, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 313 u. 329.
[2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 57, p. 139.

folgenden Methoden ausgeführt[1]). Das gereinigte, zerkleinerte Rohmetall wird durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure (von 36° B.) in Lösung gebracht, und zwar verwendet man zweckmäßig auf

1 g	Metall	1 ccm	Schwefelsäure	und	30 ccm	Salpetersäure,
3 „	„	6 „	„	„	33 „	„
5 „	„	10 „	„	„	35 „	„
10 „	„	15 „	„	„	40 „	„
20 „	„	20 „	„	„	60 „	„

In der Regel löst man 10 g Rohmetall und verdünnt die Lösung auf 350 ccm. Beim Auflösen antimonreicher Kupfersorten können Antimonoxyde ungelöst zurückbleiben; ist die Menge derselben einigermaßen beträchtlich, so müssen sie durch Filtrieren entfernt werden.

Als Elektroden werden eine auf einem Fuße befestigte Platinspirale und ein geschlossener Platinkonus von 63 mm Höhe, 18 mm oberem und 45 mm unterem Durchmesser benutzt. Der Konus taucht ganz in den Elektrolyten ein. Die Entfernung des unteren Randes des Konus vom Fuße der Spirale beträgt bei Anwendung von 10 g Kupfer ungefähr 6 mm; bei kleineren Kupfermengen wird sie etwas kleiner, bei höherem Kupfergehalte etwas größer (höchstens aber bis zu 10 mm) gewählt. Die Stromintensität beträgt 0,3 A., die Dauer der Elektrolyse 2 bis 3 Tage. Nach dem in gewöhnlicher Weise vorgenommenen Auswaschen und Trocknen erhält man durch Wägung die Gesamtmenge des Kupfers und Silbers. Bei reichem Silbergehalte des Rohkupfers wird dieser Niederschlag, sonst eine größere Menge Rohkupfer, in Salpetersäure gelöst; aus der Lösung das Silber als Chlorsilber entfernt, dieses in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure wieder gefällt und nun mit 2%iger Kaliumcyanidlösung aufgenommen, worauf man das Silber in 12 Stunden mit Strömen von 0,025 bis 0,035 A. niederschlägt.

Enthält das Kupfer Blei, so schlägt sich dasselbe zum Teil als Superoxyd auf der Anode nieder, während der Rest in Lösung bleibt. Um das Blei zu bestimmen, werden 10 g Rohkupfer in 50 ccm Salpetersäure von 36° B. gelöst; dann elektrolysiert man die auf 350 ccm verdünnte Lösung unter Benutzung des Konus als Anode und der Spirale als Kathode mit einem Strom von 0,3 A., wobei sich innerhalb 12 Stunden ein Teil des Kupfers auf der Spirale, das gesamte Blei aber fest haftend auf dem Konus als wasserhaltiges Superoxyd niederschlägt. Man taucht es zweimal in destilliertes Wasser und trocknet es bei 120°, worauf es als PbO^2 gewogen wird.

Zur Bestimmung des Arsens und Antimons dampft man die vom Kupfer-Silberniederschlage abgezogene Flüssigkeit bis zur Entfernung der Salpetersäure und zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen auf dem Sandbade ein, nimmt den Rückstand mit 1 bis 2 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf und fällt aus der Lösung bei 70 bis 75° mit Schwefelwasserstoff das Arsen, Antimon und den Rest des Bleis als Sulfide. Die ersteren zieht man mit Schwefelammonium aus, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Uebersättigen mit Ammoniak das Arsen mit Magnesiamixtur. Aus dem Filtrate wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelantimon in Schwefelnatriumlösung von 1,2 spez. Gew. gelöst und nach Zusatz von 5 ccm einer 12,5%igen Sodalösung aus der 70 bis 80 ccm betragenden Flüssigkeit das Antimon mit Strömen von 0,18 A. niedergeschlagen. Die Elektrolyse dauert 12 Stunden.

Eisen von Aluminium.

Man fällt das Eisen in einer Lösung, welche auf 120 ccm Gesamtflüssigkeit 8 g Ammoniumoxalat enthält unter Anwendung einer Stromdichte $D_{100} = 0,4$ bis 1,0 A., einer Elektrodenspannung von 2,7 bis 4 Volt und einer Temperatur von 30 bis 40°; bei einem Ge-

---

[1]) Hollard, Compt. rend. **123**, p. 1003 u. 1063 (1896); Zeitschr. f. Elektroch. **3**, p. 340.

halte von ca. 0,12 g Eisen ist die Fällung in 4 bis 5 Stunden beendet[1]).

Um das Auftreten von Aluminiumhydroxyd, welches sich oft in kleiner Menge festhaftend auf das Eisen niederschlägt, zu verhindern, sind stärkere Ströme, welche die Temperatur der Flüssigkeit erhöhen, zu vermeiden und die Elektrolyse selbst bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen.

Nach M. Engels[2]) versetzt man mit einer zur Bildung des Doppelsalzes gerade hinreichenden Menge Seignettesalz, macht mit Soda schwach alkalisch und elektrolysiert mit einer Dichte von höchstens 1,6 A. bei 2,2 Volt Spannung.

Hollard und Bertiaux[3]) verhindern das Ausfällen von Tonerde durch Hinzufügen von schwefliger Säure.

Eisen von Mangan.

Die zu elektrolysierende Flüssigkeit befindet sich in der als Kathode dienenden Platinschale; in ein daneben stehendes Glasgefäß mit sehr verdünnter Schwefelsäure taucht ein Platinblech als Anode; die Kommunikation der beiden Flüssigkeiten wird durch ein U-Rohr vermittelt. Man schickt 12 Stunden lang einen Strom von 0,4 bis 0,8 A. bei 40 bis 60 Volt durch den Apparat und läßt gleichzeitig, um die Bildung von Uebermangansäure zu vermeiden, Wasserstoff durch das Anodengefäß streichen. Das auf dem Platinblech sich abscheidende MnO^2 wird stündlich herausgenommen, gewaschen und in wässeriger Oxalsäurelösung gelöst. So erhält man schließlich zwei Lösungen, von denen die eine das Mangan, die andere das Eisen enthält[2]).

Hollard und Bertiaux[3]) fügen zur Lösung von Eisen- und Mangansulfat 5 g Zitronensäure, 20 bis 25 cc gesättigte Schwefeldioxydlösung und einen geringen Ueberschuß von Ammoniak. Verwendet man als Kathode ein Platinnetz mit großer Fläche, als Anode die Platinspirale, so scheidet sich bei 48° und 1 A. das Eisen völlig auf der Kathode ab, ehe Mangan an der Anode auftritt. Das Eisen wird in Schwefelsäure gelöst und titrimetrisch bestimmt. — Aus dem Filtrate schlägt man das Mangan darauf auf einem als Anode geschalteten Platinblech und unter Verwendung der Spirale als Kathode bei 90 bis 95° mit 1 A. nieder. Der Mn^3O^4-Niederschlag blättert indessen ab.

Eisen und Kobalt.

Classen (l. c.) bringt beide Metalle in die Form der oxalsauren Doppelsalze und fällt beide zugleich unter Anwendung einer Stromdichte $D_{100} = 0,5$ bis 2,0 A., einer Elektrodenspannung von 2 bis 3,6 Volt und einer Temperatur von 60 bis 70°, wägt die nach 4 bis 2 Stunden abgeschiedene Summe beider Metalle und bestimmt das Eisen titrimetrisch.

---

[1]) Vortmann, Mon. Chem. **14**, p. 536.
[2]) Engels, Zeitschr. f. Elektr. **5**, p. 38.
[3]) Hollard u. Bertiaux, Compt. rend. **136**, p. 1266 (1903).

Vortmann[1]) oxydiert das Eisen durch Brom und setzt dann 3 bis 6 g Ammoniumsulfat und einen mäßigen Ueberschuß von Ammoniak hinzu. Das dadurch gefällte Eisenhydroxyd soll kaum eine Verunreinigung des sich abscheidenden Kobaltes verursachen. Die Stromdichte betrage $D_{100} = 0,4$ bis 0,8 Amp.

Eisen und Nickel

werden aus der Lösung ihrer Sulfate getrennt, wenn nach vorheriger Oxydation von Ferrosalz mit Wasserstoffsuperoxyd die Flüssigkeit stark ammoniakalisch gemacht und mit einer Stromdichte von höchstens 1 A. elektrolysiert wird. Das Nickel enthält nur Eisen, wenn dasselbe als Oxydul in Lösung war[2]).

Ebenso läßt sich Nickel von Mangan trennen.

Für technische Zwecke sind folgende Methoden verwendbar: Wird eine nickelhaltige Eisenlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt, so bleibt ein Teil des Nickels in Lösung, während ein anderer Teil mit dem Eisenniederschlage ausgefällt wird. Wird diese Lösung mit dem suspendierten Niederschlage durch einen Strom von 1,5 bis 2,5 A. elektrolysiert, so schlägt sich innerhalb 4 Stunden das gesamte Nickel nieder. Dasselbe enthält bei Gegenwart von 400 bis 500 mg Eisen 1 bis 2 mg dieses Metalls, so daß bei genauen Bestimmungen eine Korrektion durch Lösen des Metalls in Salzsäure, Oxydation und Fällen mit Ammoniak notwendig ist[3]).

Zur Bestimmung von Nickel im Stahl löst man 250 bis 300 mg in Königswasser auf, versetzt mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure. und verdampft bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Man löst darauf in möglichst wenig Wasser, gibt 5 bis 10 g Ammonsulfat hinzu und erhitzt bis zur klaren Lösung; zu dieser setzt man 60 bis 70 ccm konzentriertes Ammoniak und elektrolysiert wie oben angegeben. Rechnet man den gesamten Metallniederschlag als Nickel, so beträgt die Differenz gegen den wahren Gehalt noch nicht 0,5%, so daß sich für technische Zwecke eine Korrektur erübrigt.

Si, C, sowie die geringen Mengen Mn, P, Cr, die der Stahl enthält, sind ohne Belang; dagegen verhindert eine geringe Menge von Chromsäure die Abscheidung des Nickels[3]).

B. Neumann[4]) hat für die Analyse von Nickelstahl folgende Methode erprobt. 1,5 g Bohrspäne werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation zugefügt und in einem Halbliterkolben mit Ammonsulfat versetzt; man fällt das Eisen mit überschüssigem Ammoniak und füllt nach Aufkochen und Erkalten zur Marke auf. 100 ccm davon werden abpipettiert und zur Elektrolyse verwendet, nachdem sie mit so viel Ammonsulfat versetzt sind, daß dessen Menge ca. 10 g beträgt, und zu der Flüssigkeit 30 bis 40 g Ammoniak und 20 bis 60 g Wasser zugefügt sind. $D_{100} = 1$ bis 2 A.; 3,5 bis 4 Volt; 50 bis 60° C. Die Elektrolyse dauert etwa 2 Stunden. Der

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **14**, p. 536.
[2]) Chem. Zentralbl. 1897, I, p. 259; s. a. Hollard u. Bartiaux, l. c.
[3]) O. Ducru, Compt. rend. **125**, p. 436.
[4]) B. Neumann, Chem. Ztg. **22**, p. 731 (1898); Stahl u. Eisen **18**, p. 909.

durch Vernachlässigung des bei der Fällung entstandenen $Fe(OH)^3$-Volums entstehende Fehler ist ohne Belang. Si, P, C, Cr (wenn nicht als CrO^3 zugegen) stören nicht.

Nickelstein wird in Salzsäure unter späterem Zusatz von Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt und mit Wasser aufgenommen, worauf Cu, As, Sb mit H_2S gefällt werden. Man oxydiert das Eisen, fällt es mit Ammoniak u. s. w. wie oben.

Antimon von Arsen.

Das zu analysierende Gemisch (1 bis 2 g) wird mit 80 ccm Schwefelnatriumlösung vom spez. Gew. 1,13 bis 1,15 und 2,5 g Natriumhydroxyd versetzt, auf 150 ccm verdünnt und darauf mit einer Stromdichte von $D_{100} = 1,5$ A., einer Elektrodenspannung von ca. 2 bis 1 (gegen Ende der Elektrolyse) Volt und einer Temperatur von 40 bis 60° elektrolysiert. Die Abscheidung des Antimons ist dann in ca. 3 Stunden beendet (Classen).

Antimon und Zinn.

Zur Trennung von Antimon und Zinn löst man[1]) das Antimon- und Zinnsalz in 80 ccm chemisch reiner Schwefelnatriumlösung, setzt 2 bis 3 g Natronlauge in Lösung zu, verdünnt auf 120 ccm und elektrolysiert bei 65°[2]). Zweckmäßig fügt man zum Elektrolyten einen Ueberschuß von Cyankalium und elektrolysiert bei 30° mit einem Strome, dessen Spannung 1,1 Volt nicht überschreiten darf (s. S. 273).

Gold von Kobalt, Arsen, Kupfer, Zink, Nickel.

Bei Anwesenheit von 0,1087 g von jedem Metalle und 1 bis 2 g Kaliumcyanid wird bei 65° durch Ströme von $D_{100} = 0,1$ A. nur Gold gefällt. Die Fällungsdauer beträgt für obige Menge 3 bis 3½ Stunden[3]).

Bestimmung und Trennung von Halogenen.

Die Bestimmung und Trennung der Halogene läßt sich unter Umständen elektrolytisch ausführen. Vortmann[4]) führt die Bestimmung so aus, daß er die Elektrolyse in alkalischer Lösung entweder bei Gegenwart von weinsaurem Alkali in der Wärme bei höchstens 1,3 Volt oder ohne Zusatz von Alkalikarbonat in der Kälte bei höchstens 2 Volt Spannung ausführt. Als Kathode dient eine runde Scheibe von ca. 5 cm Durchmesser aus reinem Silberblech oder besser ein uhrglasförmiges Silberblech.

---

[1]) A. Waller, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 241.
[2]) S. Ost, daselbst 4, p. 279.
[3]) Edgar P. Smith u. Daniel L. Wallace, l. c.
[4]) Elektrotech. Zeitschr. 1, p. 138.

Zur Trennung der Halogene bedient sich Specketer[1]) der Verschiedenheit der Zersetzungsspannung der Halogenide. Aus Gemischen von Jodid und Chlorid oder von Jodid und Bromid wird nur Jod bei einer Spannung von 0,13 Volt abgeschieden; bei Bromid und Chlorid wird Brom durch 0,35 Volt an der Silberanode (Drahtnetz) abgesetzt. Während der Elektrolyse ist Wasserstoff durch die Flüssigkeit zu leiten. Das Halogensilber haftet fest, so daß es mit Wasser abgespritzt werden kann.

Die Methode gibt allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze befriedigende Resultate, die bei der Trennung von Chlor und Brom am ehesten erreicht wird.

---

[1]) Chun u. Specketer, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 539 (1898); Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, p. 273.

Anorganische Körper.

Die elektrolytischen Prozesse.

Die elektrolytischen Prozesse vollziehen sich nach dem Faradayschen Gesetze, nach welchem durch denselben galvanischen Strom in gleichen Zeiten äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt werden, wobei die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte stehen.

Bezeichnet man mit Kohlrausch den Quotienten: Molekül durch Anzahl der Valenzen als elektrochemisches Molekül, so kann man dem obigen Gesetze die Form geben: Jedes elektrochemische Molekül bedarf zu seiner Zersetzung derselben Elektrizitätsmenge.

Wenden wir auf dieses Gesetz die Ionentheorie an (s. I. Teil), so gelangen wir zu Ostwalds Formulierung: Alle Elektrizitätsbewegung erfolgt im Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Bewegung der Ionen, und zwar so, daß mit gleichen Elektrizitätsmengen sich chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen bewegen.

Demgemäß haben nach Ostwald äquivalente Mengen verschiedener Ionen gleichen Fassungsraum für elektrische Energie.

Für die Ausführung elektrolytischer Prozesse ist nun zunächst wesentlich, daß man sich daran erinnert, daß das elektrochemische Aequivalent eines Elementes, also die abgeschiedene Menge desselben für ein Coulomb, nicht ein konstanter Wert für das Element, sondern nur für eine Reihe gleichwertiger Verbindungen ist; daß z. B. in derselben Zeit und mit demselben Strome aus Kupferchlorür Cu^2Cl^2 die doppelte Menge Kupfer abgeschieden wird wie aus Kupferchlorid $CuCl^2$. Von den elektrischen Faktoren spielen die bedeutendste Rolle die Spannung und die Stromdichte.

Wir haben früher (S. 192 u. 254) gesehen, daß jede in Wasser gelöste Verbindung zu ihrer Zersetzung einer bestimmten Spannung bedarf, die wenigstens aufgewandt werden muß, um die Abscheidung ihrer Ionen an den Elektroden herbeizuführen. Diese Tatsache zeigt uns gleichzeitig die Möglichkeit, durch sorgfältige Regulierung der Klemmenspannung eine Trennung eines Metalles, z. B. von anderen gleichzeitig in Lösung befindlichen, herbeizuführen. Zeigen die Zersetzungspotentiale zweier verschiedener Salze in einer Lösung erheblichere Differenzen,

so ist sogar, wie der vorige Abschnitt gezeigt hat, eine quantitative Trennung der beiden gelösten Metalle durchführbar.

Von großer Wichtigkeit ist es, daß die Beschaffenheit des Elektrodenmaterials einen großen Einfluß auf die Zersetzungsspannung von Lösungen und damit auf die Reduktionswirkung des an der Kathode entladenen Wasserstoffs ausübt. Die Wasserstoffentwicklung tritt z. B. sehr leicht an platiniertem Platin, erheblich schwieriger an blankem Platin, noch schwerer an Kupfer, an blankem Blei und endlich noch bedeutend schwieriger an Quecksilber auf (S. 86 u. 101). Man hat es demnach oft in der Hand, durch richtige Wahl des Elektrodenmaterials qualitativ und quantitativ verschiedene Reduktionswirkungen herbeizuführen. Wir werden bei den organischen Verbindungen vielfach hiervon erfolgreichen Gebrauch gemacht sehen. An dieser Stelle sei nur als Beispiel die Beobachtungen Löbs angeführt, nach denen bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung an einer Kathode aus Platin Azoxybenzol, an Nickel und Blei Azobenzol und an Kupfer Anilin gebildet werden.

Den Betrag an kathodischer Spannung, den man an bestimmte Elektroden mehr anlegen kann als an eine platinierte Platinelektrode, bezeichnet man als „Ueberspannung". J. Tafel[1]) bestimmt dieselbe, indem er zunächst die Klemmenspannung mißt, die sich zwischen einer großen, blanken Platinanode und einer zylindrischen, platinierten Platinkathode in verdünnter Schwefelsäure ergibt. Die letztere ersetzt er dann durch eine Kathode aus dem zu untersuchenden Metall, die gleiche Größe und gleichen Abstand von der Anode hat und genau so tief in die Flüssigkeit eintaucht wie jene. Die bei gleicher Stromstärke nunmehr gemessene Klemmenspannung gibt die Ueberspannung, die man bei der gegebenen Stromstärke mit dem betreffenden Metall bezw. seiner zur Anwendung gelangten Modifikation — glatt, rauh, aufgelockert etc. — erreicht.

Folgende Tabelle enthält die Ueberspannungen nach Caspari[2]).

Metall	Kathodisch	Anodisch
Pt platiniert	0,005	0,39
Au	0,02	0,59
Fe in NaOH	0,08	—
Pt poliert	0,09	0,62
Ag	0,15	—
Ni	0,21	—
Cu	0,23	—
Pd	0,46	0,39
Cd	0,48	—
Sn	0,53	—
Pb	0,64	—
Zn in zinkhaltiger Säure	0,70	—
Hg	0,78	—
Cu amalgamiert	0,51	—
Pb „	0,54	—
Cd „	0,68	—

Anderseits bewirken oxydierende Stoffe[3]) dadurch, daß sie den Wasserstoff von der Kathode wegnehmen, noch ehe er den zur Ent-

[1]) Tafel, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 604 (1902).
[2]) Caspari, Zeitschr. phys. Chem. 30, p. 88; Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 37 (1899).
[3]) S. z. B. A. Panchaud de Bottens, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 305.

weichung als Gas nötigen Druck erreicht hat, eine Spannungserniedrigung, wovon geeignetenfalls auch Gebrauch gemacht werden kann.

Ebenso lassen sich an der Anode Ueberspannungen und dadurch verstärkte Oxydationswirkungen hervorrufen (s. z. B. die Ueberführung von Chromisalz zu Chromat unter „Chrom").

Ein instruktives Beispiel für den Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Verlauf der Reaktion liefert auch die Bildung von Dithionat aus Sulfit[1]). Wird nämlich die Elektrolyse mit glatten Platinelektroden ausgeführt, so bildet sich kein Dithionat; bei Anwendung von frisch platinierten Elektroden ebenfalls nicht, wohl aber, wenn dieselben unter der Stromwirkung sich mit Sauerstoff beladen haben. Man beobachtet nämlich, wenn man eine Lösung von Schwefelsäure oder von Natronlauge bei konstant gehaltener Temperatur und gleichbleibender Stromstärke zwischen platinierten Elektroden elektrolysiert, ein ganz kontinuierliches Ansteigen der Klemmenspannung, welches anfangs schneller, später immer langsamer erfolgt, aber auch nach 1 bis 2 Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Die Erscheinung rührt daher, daß das Potential der Anode zu immer höheren Werten ansteigt, dadurch daß das Platinschwarz sich mit Sauerstoff beladet. Diese Aufnahme (Lösung?) von Sauerstoff bei der anodischen Polarisation ist viel größer, als sie durch reines Sauerstoffgas erzielt werden kann. Aus diesen Lösungen wird der Sauerstoff nur sehr langsam freiwillig wieder abgegeben, wenn die polarisierenden Kräfte zu wirken aufhören; dagegen nimmt eine nur Sekunden dauernde kathodische Polarisierung der Anode sofort das hohe Potential wieder an, ein Zeichen, daß dasselbe durch sehr geringe Sauerstoffmengen bedingt ist. Durch verschieden lange und starke anodische Polarisierung kann man also einer mit Platinschwarz überzogenen Elektrode sehr wechselnde, von dem im Zustande der frischen Platinierung zu beobachtenden Werte erheblich verschiedene Potentiale aufzwingen. Da diese sich auch ziemlich lange halten, kann man mit derartig verschieden vorbehandelten platinierten Elektroden auch sehr wechselnde Wirkungen hervorrufen, die sich durch Steigerung der Stromdichte nicht erzielen lassen.

Außer durch Ueberspannung wirkt das verschiedene Elektrodenmaterial aber auch durch seinen verschiedenen spezifischen katalytischen Einfluß auf die Reaktion; so z. B. werden an Eisenelektroden Chlorsäure und Salpetersäure weitgehend reduziert, obwohl an Eisen die Ueberspannung gering ist[2]).

Nach F. W. Skirrow erhöht Gegenwart von elektrolytisch abgeschiedenem Fluor durch Ozonbildung in vielen Fällen (Chromoxydsalze, Manganosalze, Kobaltsalze, organische Verbindungen) die anodische Oxydationswirkung[3]).

Der zweite Faktor, der sorgfältiger Beachtung bedarf, ist die Stromdichte, also das Verhältnis der Stromintensität zur wirksamen Elektrodenoberfläche. Als Einheit der Fläche wird in der Technik das Quadratmeter, bei Laboratoriumsversuchen meist das Quadratdezimeter

---

[1]) Förster u. Friessner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, p. 2515 (1902).

[2]) Coehn, V. intern. Kongreß f. angew. Chem. Berlin 1903; Chem. Zeitschr. **2**, p. 586 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, p. 25 (1902); vgl. dagegen Bodländer, Chem. Zeitschr. **2**, p. 461 (1903).

zu Grunde gelegt. Die Stromdichte ist stets von großer wirtschaftlicher Bedeutung; oft hängt von ihr, wie namentlich bei der Elektrolyse von Metallsalzen, auch die physikalische Beschaffenheit des abgeschiedenen Produktes ab. Die richtige Wahl der geeignetsten Stromdichte ist Sache der Erfahrung.

Die physikalische Beschaffenheit eines elektrolytisch gefällten Metallniederschlages ist in hohem Maße abhängig von der absorbierten Wasserstoffmenge. Graham konstatierte zuerst die Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff; dieselbe tritt am deutlichsten auf, wenn man ein Palladiumblech als Kathode in verdünnter Schwefelsäure anwendet. Hier treten, wie Poggendorff zuerst beobachtete, merkwürdige Krümmungen der Kathode auf, indem dieselbe sich zuerst von der gegenüberstehenden Anode abbiegt, um sich ihr dann wieder zuzuwenden. Es hängt das offenbar mit einer Ausdehnung der Palladiumplatte durch die Wasserstoffladung zusammen. Beim Erhitzen tritt dann wieder eine Verkürzung unter Aufrollen nach der entgegengesetzten Richtung ein. Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Platin; bei der Elektrolyse von Platinchlorid krümmt sich die Kathode dem Strom entgegen und die Krümmung nimmt auch noch nach Unterbrechung des Stromes zu[1]). Dasselbe Phänomen zeigt nach Lenz[2]) eine Kupferkathode, auf die man Eisen niederschlägt; ist die Kupferplatte zu dick, um sich zu krümmen, so löst sich das Eisen in zusammengerollten Stücken ab. Glüht man das Eisen aus, so erleidet es eine vollständige Aenderung seiner Eigenschaften, ganz ähnlich wie das mit Wasserstoff beladene Platin. Das Elektrolyteisen absorbiert unter Umständen erhebliche Mengen von Gasen, und zwar scheint die Menge des absorbierten Gases in naher Beziehung zur Dicke der reduzierten Eisenschicht zu stehen; vorzüglich sind es die ersten reduzierten Eisenschichten, welche das Gas in größter Menge enthalten. Beim Erhitzen von Elektrolyteisen auf Weißglut erhielt Winteler[3]) in vier Versuchen folgende Gasmengen, wobei die Anzahl Volume auf das Volumen angewendeten Eisens bezogen ist, und die Volume der einzelnen Gase in Prozenten der Gesammtmenge gegeben sind:

	I	II	III	IV
Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Stickstoff	15,5	3,5	5,6	5,8
Kohlenoxyd	15,1	23,9	26,7	17,4
Kohlendioxyd	12,7	1,7	4,3	13,6
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9
Gesamtmenge V	97,7	23,0	21,2	20,6
Dicke der Eisenschicht in mm	0,08	0,125	0,14	0,27

Auch beim elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer wurde ein Gasgehalt festgestellt. Beim Niederschlagen aus heißer Lösung kann derselbe bei Eisen und Kupfer vollständig verschwinden; ebenso wenn die frisch niedergeschlagene Metallschicht mit Aether übergossen wird.

Auch Nickel absorbiert viel Gas; ein von Winteler als Kathode benutzter Nickelwürfel nahm sein 165faches Volumen an Wasserstoff auf. —

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 63, p. 423.

[2]) Pogg. Ann. 1871, Ergänzungsbd. p. 242; s. a. Haber, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 410.

[3]) Winteler, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 338.

Diese Verhältnisse werden noch durch eine Menge Faktoren, die ihre Einflüsse sehr stark geltend machen, erheblich kompliziert. In erster Linie ist dabei des Widerstandes zu gedenken, der einen erheblichen Mehraufwand an Spannung erfordert. Derselbe setzt sich aus einer ganzen Reihe von Einzelwiderständen zusammen, die größtenteils nicht berechnet werden können, sondern für jeden einzelnen Fall besonders bestimmt werden müssen: Das sind vorzugsweise die Polarisation, die Widerstände des Elektrolyten und der Diaphragmen. Der letztere Eaktor wird besonders groß, wenn die verschiedenartigen Flüssigkeiten der beiden Elektrodenabteilungen miteinander einen Niederschlag geben, welcher sich in den Poren des Diaphragmas festsetzen und so eine Niederschlagsmembran bilden können[1]).

Um die schwächenden und störenden Einflüsse der Polarisationsströme nach Möglichkeit aufzuheben, hat man dafür Sorge zu tragen, daß bei den elektrolytischen Prozessen auftretender Wasserstoff und Sauerstoff verbraucht und somit verhindert wird, sich an den Elektrodenoberflächen abzulagern. Wir sahen bereits Beispiele derart bei den konstanten Batterien.

In elektrolytischen Bädern muß man in derselben Weise dafür Sorge tragen, daß Oxydations- und Reduktionsprozesse gleichzeitig von statten gehen können. Das läßt sich z. B. erreichen bei der Metallabscheidung unter Anwendung löslicher Anoden (S. 190).

Es liege beispielsweise zur Elektrolyse eine Kupferlösung, als Anode ein unreines Kupfer, als Kathode ein dünnes reines Kupferblech vor; führt man der Anode eine nur schwach gespannte positive elektrische Ladung zu, so werden dadurch Kupfermoleküle in den Ionenzustand versetzt und in Lösung gebracht; das aber hat zur Folge, daß eine gleiche Anzahl von Ionen in den molekularen Zustand übergeht und an der Kathode zur Ablagerung kommt, weil durch die neuen Ionen der osmotische Druck der Lösung zu groß geworden ist. Die dadurch frei werdenden elektropositiven Ladungen der ausgeschiedenen Ionen werden der Anodenplatte wieder zugeführt.

Der Gesamtinhalt des Bades bleibt dabei immer derselbe, es tritt bei der Bindung genau so viel freie Arbeit auf, wie bei der elektrolytischen Zerlegung geleistet werden muß; die algebraische Summe dieser Arbeiten ist also Null. Die in der Zelle zu verrichtende Arbeit ist unter der Voraussetzung, daß der Elektrolyt gleichförmig zusammengesetzt bleibt, nur die Joulesche Wärmearbeit.

In anderen Fällen wird man die Polarisation bei Reduktionsprozessen verhindern oder wenigstens herabsetzen können dadurch, daß man leicht oxydierbare Substanzen in das Bad gibt, die durch den Sauerstoff entweder verbrannt oder in nutzbarer Weise umgewandelt werden oder, indem man den Sauerstoff zur Rückoxydierung von Anfangslaugen verwertet (s. z. B. Kupfergewinnung aus Erzen).

Eine besondere Beachtung verdienen die als Anoden vielfach verwendeten Kohlen, die wir für den speziellen Zweck der Alkalichloridelektrolyse (s. dort) noch besonders betrachten werden. Sie machen

---

[1]) Vgl. darüber Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 6, p. 71 (1890). — Tamman, daselbst p. 237. — Oberbeck, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 42, p. 194 bis 204 (1891). — Springmann, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 1894, p. 140.

einen mehr oder weniger erheblichen Teil des Widerstandes aus und können bei geringer Haltbarkeit durch Verbrauch und Verunreinigung des Elektrolyten sehr unangenehm ins Gewicht fallen.

Die Güte einer Kohle hängt nicht von ihrem spez. Gewicht ab, sondern von ihrer Struktur, d. h. von dem Widerstand, den die einzelnen Teilchen der Trennung durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase entgegensetzen; geringe Porösität ist im allgemeinen günstig, bietet aber auch kein unmittelbares Maß für die Haltbarkeit. Neutrale oder alkalische Elektrolyten begünstigen die Haltbarkeit der Elektroden, Sauerstoffentwicklung in saurer Lösung wirkt besonders schädlich, Chlor für sich greift verhältnismäßig wenig an. Der Verbrauch eines Kohlekörpers ist innerhalb gewisser Grenzen — gleiche Elektrolyten vorausgesetzt — der Stromdichte proportional. Die Kohlekörper dauern um so länger aus, je größer das Leitungsvermögen des Elektrolyten, je niedriger daher die Spannung und Temperatur des Bades ist. Richtiges Verhältnis zwischen dem Widerstand der Kohle und dem des Bades verlängert die Lebensdauer der Kohle[1]).

W. Löb machte interessante Beobachtungen[2]), als er poröse Kohlezylinder bei elektrolytischen Versuchen benutzte. Bei ihrer Verwendung als Diaphragma an Stelle einer Tonzelle zeigten sie die Eigenschaften einer durchlässigen Wandung und gleichzeitig eines metallischen Mittelleiters[3]). Die Ionen wanderten durch seine Poren frei hindurch, während an seinen festen Teilen Elektrolyse, Ausbildung von Anode und Kathode auftritt. Wurde dagegen ein Kohlezylinder direkt als Elektrode in den Stromkreis geschaltet, so wirkte die ganze Oberfläche desselben, Innen- und Außenseite, als solche, und die Abscheidung der Ionen, gleichgültig, ob sich dieselben im Innern des Zylinders oder in der äußeren Flüssigkeit befanden, regelte sich nach den Gesetzen der Haftintensität.

Während der Elektrolyse ändert sich die Zusammensetzung des Bades; die Lösung wird, namentlich an den Elektroden, verdünnter, die Spannung wächst; es treten Flüssigkeitsschichten verschiedener Konzentrationen auf, die ihren stromschwächenden Einfluß durch Bildung eigener Spannungsdifferenzen geltend machen. Es bietet oft unüberwindliche Schwierigkeiten, durch mechanische Hilfsmittel, wie Rührwerke, rotierende Elektroden, Pumpen, kontinuierliche Strömung in terrassenförmig übereinander gestellte Zellen etc., die Zusammensetzung des Bades gleichförmig zu halten.

Dazu können sich als Verlustquelle elektrischer Energie noch sekundäre Erscheinungen abspielen. Elektrolysiert man z. B. eine Lösung von Chlornatrium, so zerfällt dieses in Cl und Na; letzteres gibt mit Wasser Natriumhydroxyd und Wasserstoff; das Cl wirkt auf das Natron ein, und es entsteht Hypochlorit, es findet also eine Wiedervereinigung der durch die Stromarbeit getrennten Ionen statt. Selbst bei Verwendung der Diaphragmen lassen sich derartige, den Wirkungsgrad der Stromstärke herabsetzende sekundäre Reaktionen nicht völlig verhindern: Hittorf hat den Nachweis erbracht, daß die dann den Anlaß dazu gebenden unerwünschten Ionenwanderungen sich auch durch Verwendung von vier und fünf Diaphragmen nicht aufhalten lassen. Es hilft in solchen Fällen nur die sofortige Entfernung des Elektrolysenproduktes

---

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 450.
[2]) Löb, Zeitschr. f. Elektr. 3, p. 185 (1896).
[3]) Löb u. Kaufmann, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 341 (1895).

aus der Einflußsphäre des Stromkreises durch Ueberführung in eine unlösliche Verbindung (oder Legierung).

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze wird die Stromausbeute häufig dadurch mehr oder weniger stark herabgesetzt, daß eine Verstäubung von Metall an der Kathode auftritt, die im Auftreten von Nebeln kenntlich wird, welche durch den Elektrolyten hindurch zur Anode sich hinziehen und dadurch eine Brücke für die Stromleitung bilden. Solche Verstäubungen zeigen z. B. Blei (bei Anwendung von Chlorblei als Elektrolyt und Kohle als Kathode), Zink mit prachtvoll blauem, Cadmium mit rehbraunem, Silber mit schwarzem Nebel[1]), Aluminium u. s. w.

Nicht verfehlt sei, darauf schließlich hinzuweisen, daß die Wirtschaftlichkeit eines elektrochemischen Prozesses ausser von den oben genannten Faktoren noch wesentlich abhängt von den Installationskosten, den allgemeinen Produktionskosten und der Unterhaltung und Lebensdauer der Apparatur, namentlich der elektrolytischen Zellen mit allem ihrem Zubehör.

Unter Umständen können auch Wechselströme Elektrolyse hervorrufen; Leblanc erhielt mit solchen z. B. aus Natriumthiosulfatlösungen und Cadmiumelektroden Schwefelcadmium (s. a. Phenol, Chinhydron). Die Erklärung für solche an sich auffälligen Erscheinungen ergibt sich daraus, daß die Vorgänge an den Elektroden nicht immer streng umkehrbar sind[2]).

Elektrische Oefen.

Eine große Bedeutung für die Elektrochemie haben die Reaktionen, welche sich unter dem Einflusse der Wärmewirkung des elektrischen Stromes vollziehen, und welche schon jetzt zur Darstellung einer großen Reihe von Metallen und Metalllegierungen geführt haben. Es ist daher wohl am Platze, an dieser Stelle einige charakteristische Typen „elektrischer Oefen“ kurz zu erläutern, indem gleichzeitig für eingehende Studien über diesen Gegenstand die umfangreichen Werke von Moissan und von Borchers empfohlen seien.

Man kann die elektrischen Oefen einteilen in solche für Widerstandserhitzung und solche für Lichtbogenerhitzung. Bei den ersteren kann die Reaktionsmasse selbst den Widerstand bilden, oder es kann ein besonderer Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet sein, wobei es, wenn es sich lediglich um die Hitzewirkung des Stromes handelt, wie beispielsweise bei allen Reduktionsprozessen mit Kohle, Einschmelzen von Metallen u. dergl., gleichgültig ist, ob man Gleichstrom oder Wechselstrom anwendet.

Als Beispiel für den ersten Typ können wir den Cowles-Ofen und den Héroult-Ofen, die beide für die Aluminiumindustrie Bedeutung hatten bezw. haben, benutzen. Der erstere ist in Fig. 171

[1]) Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, p. 97; Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 277 u. 753 (1901); G. Auerbach, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, p. 1; F. Marshall Lyte, Chem. News 82, p. 271 (1900); Helfenstein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, p. 255 (1900).

[2]) Vortrag auf dem V. intern. Kongreß f. angew. Chem. Berlin 1903; Chem. Zeitschr. 2, „Kongreßnummer“.

abgebildet und diente zur elektrochemischen Darstellung von Aluminiumlegierungen.

Der Ofen ist aus feuerfesten Steinen gebaut und mit einem eisernen Deckel versehen, in welchem einige Löcher den im Innern entstehenden Gasen den Abzug gestatten. Auf der Sohle des Ofens wurde zunächst eine handhohe Schicht pulverisierter Holzkohle, die zur Verhinderung des Zusammenbackens mit Kalkmilch getränkt und darauf getrocknet war, ausgebreitet; dann wurden die Kohleelektroden EE eingeführt, worauf ein Rahmen aus Eisenblech in den Ofen gesetzt wurde, der nun mit Erz (Bauxit, Schmirgel, Korund etc.), Metall und Holzkohle

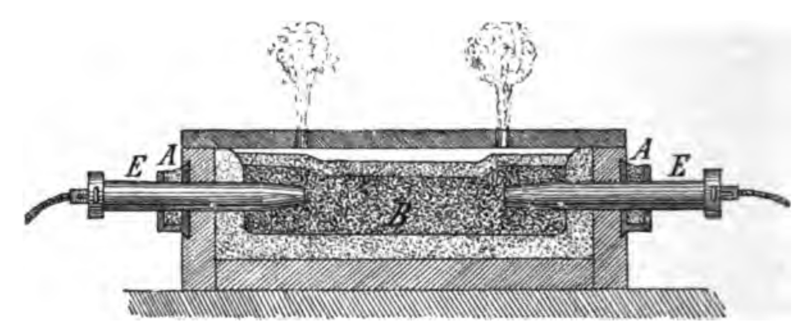


Fig. 171. Cowles-Ofen zur Darstellung von Aluminiumlegierungen.

angefüllt wurde, während der zwischen ihm und den Ofenwandungen bleibende Raum mit Holzkohle zugeschüttet wurde. Nach Entfernung des Rahmens wurden einige Stück Retortenkohle in den Ofen geworfen, um eine Brücke für den Strom herzustellen. Wurde derselbe dann angelassen, so fand er zunächst seinen Weg von einer Elektrode zur anderen mit Hilfe der Graphit- und Metallstücke, die der Beschickung zugegeben waren; die nicht leitende Erz- und Kohlemasse lag als Widerstand dazwischen und wurde hoch erhitzt, wodurch Reduktion des Erzes herbeigeführt und immer neue Leitungswege für den Strom geschaffen wurden.

Auch der Héroult-Ofen, den Fig. 172 in etwas veralteter, für den vorliegenden Zweck aber sehr gut brauchbarer Form widergibt, ist zu Anfang des Betriebes ein solcher Widerstandsofen.

Ein auf dem Boden isoliert aufliegender, oben offener Kasten a aus Eisen oder einem anderen Metalle wird mit einer starken Ausfütterung A von Kohleplatten versehen, welche unter sich durch einen Kohlekitt (Teer, Melasse oder Sirup) verbunden werden. Um die ganze Verbindung möglichst gut leitend zu machen, wozu eine innige Berührung gehört, wird der Kasten a um das Bassin aus Kohle herum gegossen.

Im Kasten stecken die Stifte a_1, a_2 u. s. w. aus Kupfer, welche zur Befestigung des negativen Leitungskabels dienen. In den Tiegel A taucht die positive Elektrode B, welche aus den Kohleplatten b, b_1, b_2 u. s. f. zusammengesetzt ist; diese Platten können entweder dicht aufeinander gelegt oder mit Zwischenräumen versehen sein, die dann mit leitendem Materiale wie weicher Kohle oder Kupfer ausgefüllt sind. Am oberen Ende werden die einzelnen Platten durch das Rahmenstück g

zusammengefasst, an dem sich die Oese e zum Aufhängen der Elektrode an eine Kette zum Aufziehen und Niederlassen von B befindet. An dem mittleren Rahmenstück h wird das positive Leitungskabel befestigt.

Mit Ausnahme eines für die senkrechte Bewegung des Kohlenbündels nötigen Spielraums i wird die Oeffnung des Bassins B durch Graphitplatten k überdeckt, worin einige Oeffnungen n zur Materialeinführung vorhanden sind. Entsprechend diesen Oeffnungen n sind an den Seitenwänden des Tiegels die Aussparungen m; die Kanäle m n dienen auch für die Ableitung der im Tiegel entwickelten Gase.

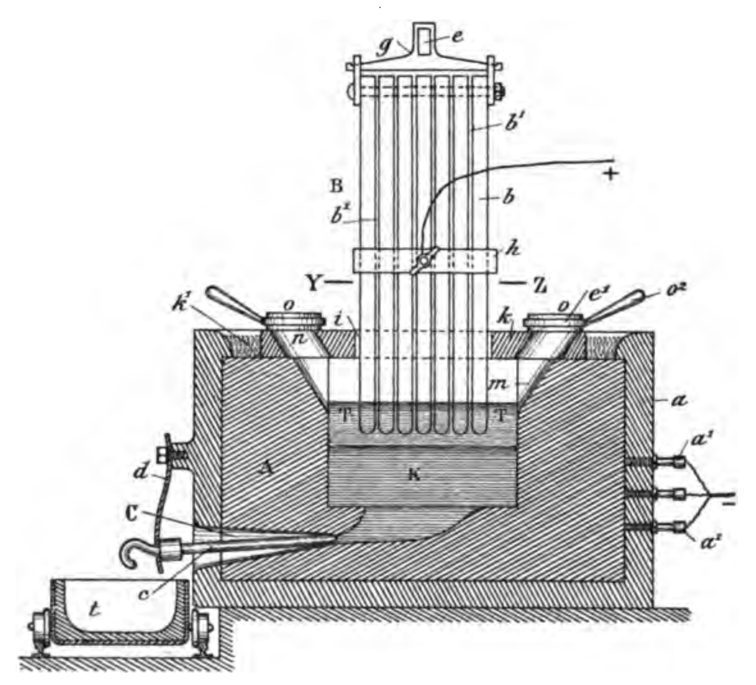


Fig. 172. Aluminiumgewinnung nach Héroult.

Die mit einer Einfassung o_1 und Griff o_2 versehenen beweglichen Platten o dienen zum Zudecken der Löcher n während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Graphitplatte k und dem Rande des Kastens a befindet sich eine Ausfüllung k_1 von Holzkohlenpulver.

Wird der Strom angelassen, so muß er, um von dem oberen Kohlebündel zur Bodenplatte zu gelangen, den dazwischenliegenden Widerstand überwinden, der ihm von der nicht leitenden festen Tonerde entgegengesetzt wird; indem er das tut, bringt er die Beschickung zum Schmelzen und erzeugt dadurch einen Elektrolyten.

Als Beispiel eines Ofens, bei welchem ein Erhitzungswiderstand eingeschaltet ist, sei der Schmelzapparat von King und Wyatt[1])

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 562402 von 1896.

abgebildet[1]) (Fig. 173). Die Figur zeigt deutlich, wie zur Uebertragung der elektrischen Hitzung auf das Schmelzgut zwischen die Elektroden ein dünner Kohlestab gespannt ist.

Wir werden auf den folgenden Blättern derartigen Widerstandsöfen für besondere Zwecke noch mehrfach begegnen; an dieser Stelle sei noch ein **Ofen von Héroult** beschrieben, der zur Zeit sehr große Hoffnungen erweckt zur Herstellung reiner Metalle, die wie Eisen, Chrom, Mangan u. a. in geschmolzenem Zustande sehr zur Vereinigung mit Kohlenstoff neigen. Fig. 174[2]) zeigt den Ofen. Man

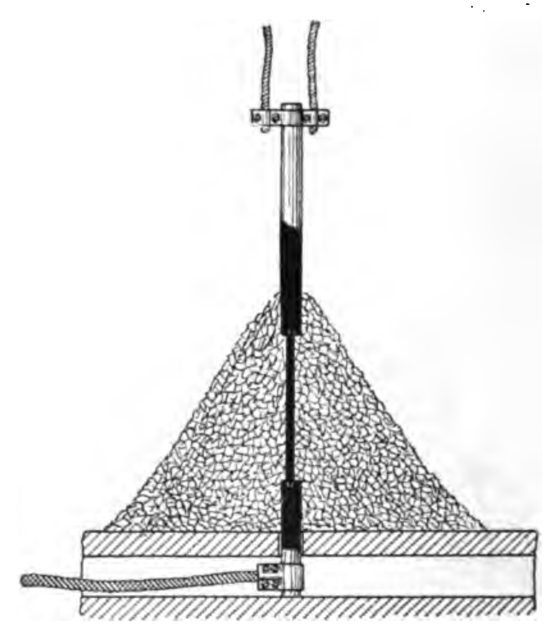


Fig. 173. Elektrischer Widerstandsofen nach King und Wyatt.

sieht in demselben einen aus kohlefreiem, hitzebeständigem, nicht leitendem Materiale eingebauten Tiegel mit zwei Abstichöffnungen, deren untere für den Metall-, deren obere für den Schlackenabstich vorgesehen ist. In den Tiegel kommt das in dem elektrischen Ofen selbst oder anderswo geschmolzene Metall und darauf eine Schlackenschicht, in welche von oben zwei starke Kohleelektroden so hineinreichen, daß der Strom gezwungen ist, in der Richtung des Pfeiles von der einen Elektrode durch die Schlacke zum Metall und von diesem durch die Schlackenschicht zur anderen Elektrode zu fließen. Das Schlackenmaterial muß deshalb so gewählt, und die Entfernung der Elektroden voneinander und ihre Eintauchtiefe in die Schlacke muß so bemessen sein, daß der Widerstand der Schlackenschicht groß genug ist, um den Strom zur Innehaltung des vorgezeichneten Weges zu zwingen; es müssen

---

[1]) Aus Zeitschr. f. Elektr. III, p. 216.

[2]) Jahrbuch Elektr. f. 1901, Halle a. S. 1902. Engl. Pat. 16293 von 1900 der Soc. Electro-Metallurgique française.

daher auch während der ganzen Arbeit die zwischen den Elektroden und Metall befindlichen Schlackenschichten leitfähiger, also heißer bleiben als die zwischen den Elektroden selbst liegende Schlackenschicht.

Durch diese Einrichtung des Ofens und des Schmelzprozesses ist tatsächlich eine Verunreinigung des Metalles durch Ofen- oder Elektrodenbestandteile ausgeschlossen, während anderseits jeder Raffinations- bezw. Reaktionsprozeß ausgeführt werden kann.

Bei den **Lichtbogenöfen** wird die gewünschte Reaktion durch die Hitze des Lichtbogens oder Voltabogens erzielt. Derselbe kann da-

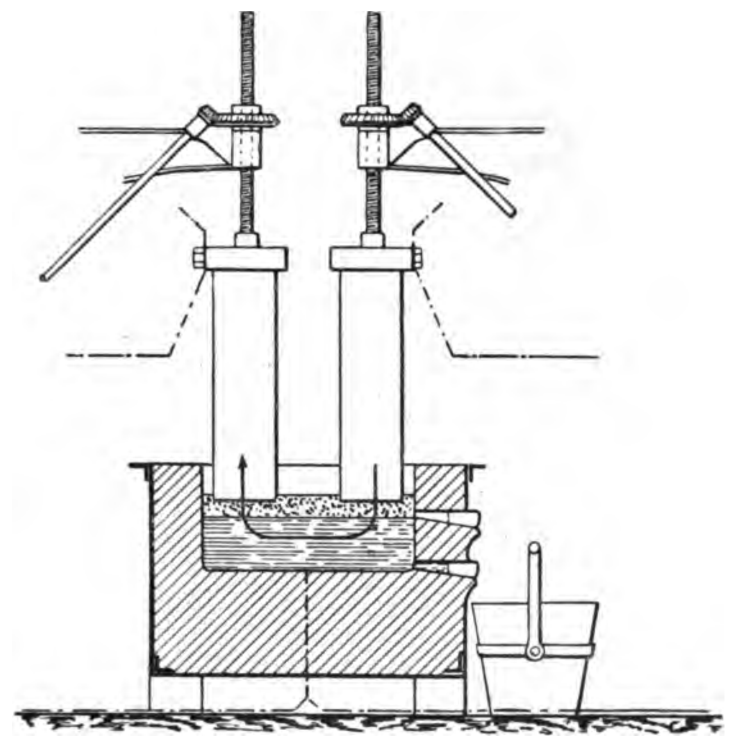


Fig. 174. Héroults Ofen zur elektrischen Eisenraffination etc.

bei zwischen den Reagenzien und einem (Kohle-)Pole oder zwischen den beiden Elektrodenpolen erzeugt werden. In beiden Fällen ist mindestens eine Elektrode — je nach der Anordnung horizontal oder vertikal oder in schräger Richtung — verschiebbar, so daß zu Beginn des Prozesses die beiden Pole so nahe aneinander geschoben werden können, wie es zur Bildung des Lichtbogens erforderlich ist; alsdann erfolgt erst die Einstellung der Elektroden gegeneinander in der für den besonderen Zweck günstigsten Weise. Wir werden derartigen Oefen bei der Karbidfabrikation z. B. wieder begegnen. Hier seien einige Beispiele gegeben. Fig. 175 zeigt einen Lichtbogenofen von Grabau, bei welchem der eine Pol von dem Schmelzgut auf leitender Unterlage

(Tiegelboden) gebildet wird, während senkrecht darüber ein Kohlestab den zweiten Pol liefert.

Der berühmte elektrische Ofen von Moissan, aus welchem eine Reihe glänzender Entdeckungen hervorgegangen sind, besteht aus zwei aufeinander liegenden Platten von gebranntem Kalk; die untere derselben ist auf ihrer oberen Seite mit einer Furche zur Aufnahme

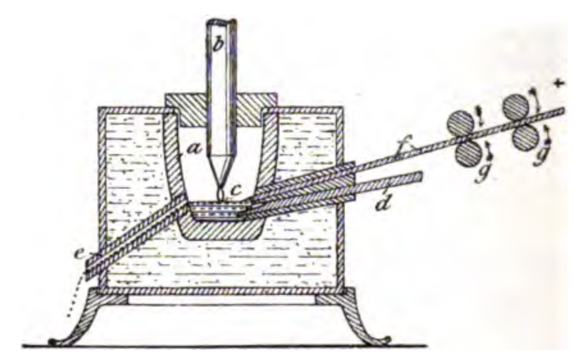
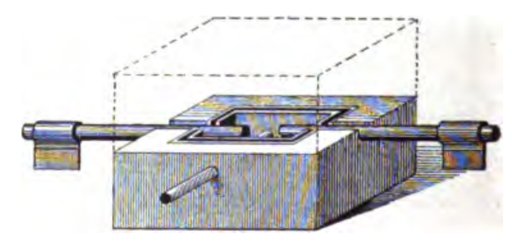


Fig. 175. Elektrischer Schmelz- und Reduktionsofen von Grabau.

der aus Kohle bestehenden Elektroden versehen und hat in der Mitte eine kleine Vertiefung erhalten, welche als Tiegel dient, oder in welche man ein Kohletiegelchen stellen kann (Fig. 176).

Sollen Oxyde reduziert oder Metalle geschmolzen werden, so benutzt man größere Oefen und versieht die obere Platte in der Mitte mit einer senkrechten Durchbohrung, durch welche der Tiegel zeitweilig beschickt wird.

Unter Anwendung eines Flammbogens von 450 A. und 70 Volt wird eine Temperatur von ca. 3000° erreicht.


Fig. 176. Moissans elektrischer Ofen.

Der elektrische Ofen von Chaplet ist in Fig. 177 und 178[1]) abgebildet. Derselbe besteht aus zwei Hauptteilen, dem unteren a und dem oberen b, die durch einen Kitt verbunden sind. Der untere Teil enthält den Sammeltrichter e, der durch Gleiten, Rollen oder Drehen so von seinem Platze bewegt werden kann, daß er durch einen anderen zu ersetzen ist.

Es kann auch die ganze Ofensohle als Sammeltrichter ausgehöhlt

[1]) D.R.P. Nr. 77896 vom 19. Jan. 1894; Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1, p. 366.

sein, und der obere Teil des Ofens so eingerichtet werden, daß man ihn auf einen anderen Sammeltrichter setzen kann.

Das eigentliche Ofengewölbe wird von dem oberen Teile b gebildet, er nimmt die Muffelrohre und die beweglichen Elektroden auf.

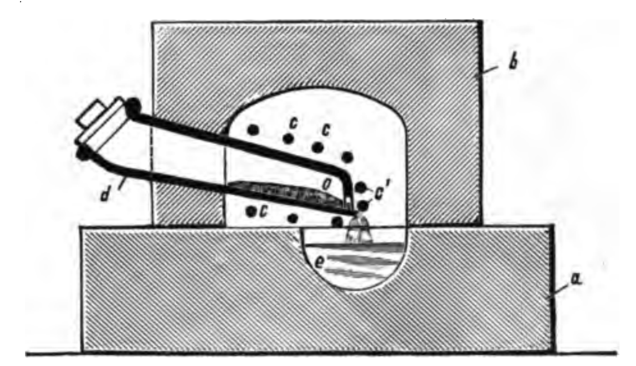


Fig. 177. Elektrischer Ofen von Chaplet.

Das Muffelrohr ist genügend geneigt und besitzt an seinem unteren Teile eine Oeffnung O, durch den die Schmelze in den Sammeltrichter fließt (Fig. 177).

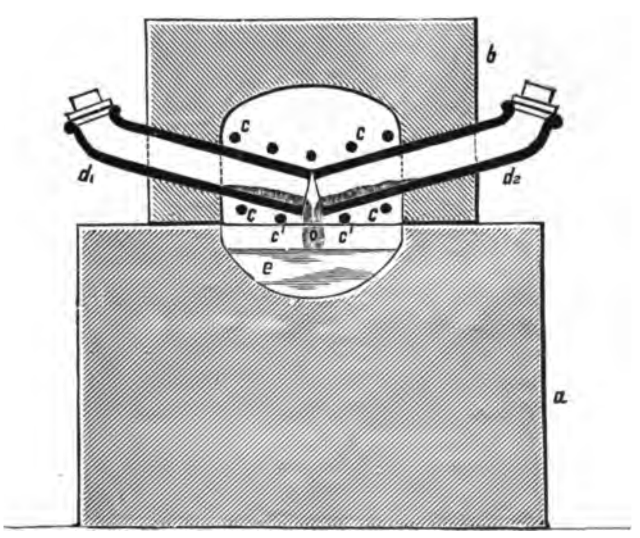


Fig. 178. Elektrischer Ofen von Chaplet.

Das Muffelrohr kann auch doppelt gestaltet zur Anwendung kommen, wie es Fig. 178 zeigt.

Elektroden c in genügender Anzahl und verschiedener Anordnung erhitzen die Rohre d oder d_1, d_2 und so die in den Ofen vordringende Masse.

Die Elektroden c_1, c_2 ... sind besonders angeordnet, damit der

Lichtbogen, der zwischen ihnen spielt, nahe der Ausflußöffnung der geschmolzenen Masse überspringt, so daß der Ausfluß mit Leichtigkeit sich vollzieht.

Fig. 179 zeigt einen elektrischen Versuchsschmelzofen der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M., bei welchem die Reaktion sich in einer Mag-

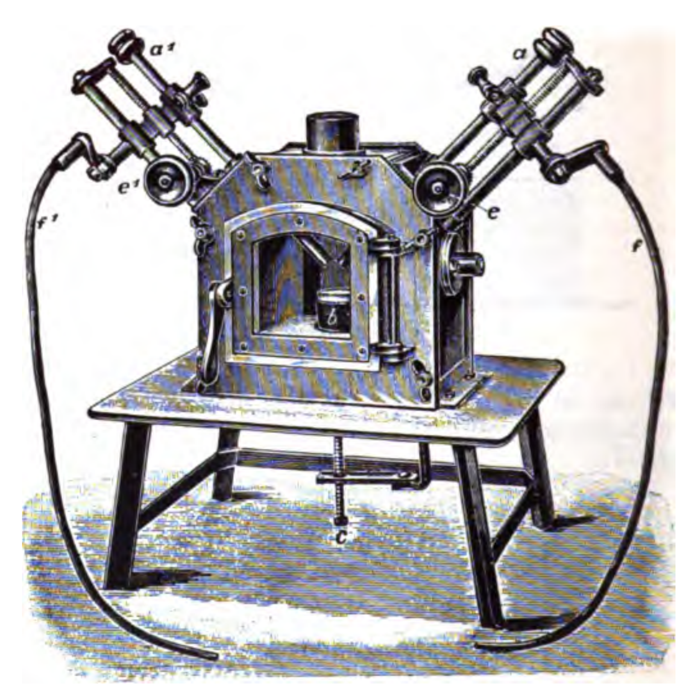


Fig. 179. Elektrischer Versuchsschmelzofen der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt" in Frankfurt a. M.

nesitschale abspielt, die in einer Kohleschale steht. Der Ofen kostet bis 150 A. und 50 bis 60 Volt 190 M.

A. E. Bonna und A. Lekoyer[1]) haben für Laboratoriumsgebrauch einen kleinen Ofen konstruiert: Die zwei Hälften eines Blechzylinders werden durch verbolzte Ringe aneinander gehalten. Eine Kreisscheibe bildet einen Boden und verstopft eines der Enden des so gebildeten Zylinders; er trägt eine kupferne Stange, die genietet, gelötet und mit den nötigen Schraubenmuttern versehen ist, als Zuleitung. Der Zylinder dient als Mantel für den Tiegel, in dem die Reaktion vor sich geht. Der aus bestem Material verfertigte Graphittiegel wird in den Zylinder auf eine Schicht von zermalmter und mit einem Viertel seines Gewichts Zucker vermischter Retortenkohle gesetzt; diese Masse erweicht in der Hitze, so daß der Tiegel in dieselbe hinein, sie selbst auf den Seiten zusammengedrückt wird: bei höherer Temperatur erhärtet dann die Masse. Diese Bodenausrüstung sichert den Durchgang des Stromes durch die leitende Retor-

[1]) Zeitschr. f. Elektr. III, p. 479 (1896).

tenkohle vom Zylinderboden bis zum Tiegel. Oben ist der Raum zwischen Zylinder- und Tiegelwänden mit gepulverter, von dickem Zuckersirup durchsetzter und festgestampfter Holzkohle gefüllt. — Der Tiegel ist leicht herauszuziehen und durch einen anderen zu ersetzen; die metallischen Mäntel bleiben immer dieselben; der Verlust an Holz- und Retortenkohle ist gering.

Einen elektrischen Ofen zur Destillation von Metallen, Darstellung und Destillation von Phosphor etc. hat die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. konstruiert[1]). Denselben geben die nebenstehenden Abbildungen wieder. In Fig. 180 bedeutet a einen Kohletiegel, b einen Magnesit- oder Tonmantel, c Graphitdeckel in starkem Eisen gefaßt, d Ableitungsrohr für das Destillat, e Wasserabschluß, f Kühlwasserablaufrohr, g Kühlwasserzuflußrohr, h und l Gaszuführungsrohre, k + und k — Kohlestifte; der Ofen ist für Ströme von 100 bis 150 A. berechnet. Soll eine Metalldestillation vorgenommen werden, so legt man das betreffende Metall in den Kohletiegel a oder in einen kleineren Kohletiegel, welcher in den großen eingesetzt und mittels Graphitpulver festgestampft wird, so daß beide Tiegel Kurzschluß bilden. Dann setzt man den Deckel c auf und verschraubt ihn mit dem Ofen, wobei man zur Dichtung Asbestpappe verwendet. Die Elektrodenkohle k wird von dem Wasserabschluß e mittels einer luftdichten Verschraubung festgehalten. Bevor der Ofen in Betrieb gesetzt werden soll, verbindet man einen etwas höher stehenden Wasserbehälter mit dem Kühlwasserzuführungsrohr g durch einen Gummischlauch; das auf diesem Wege zugeführte Wasser steigt in dem Wasserabschluß e bis zum Wasserablaufrohr f und läuft hier ab. Der Wasserabfluß e gestattet ein Aus- oder Einschieben der Kohle k; die drei mit Holzgriffen verlängerten Stellschrauben dienen zum Feststellen des Wasserabflußoberteiles, in welchem die Kohle k gehalten wird. Durch die Rohre h und l kann dem Ofenraume Gas zugeführt werden (z. B. bei Destillationen im Wasserstoffstrome, bei der Darstellung von Phosphor). Durch das nach unten führende, mit gebranntem Ton ausgefütterte Eisenrohr d wird das vom elek-

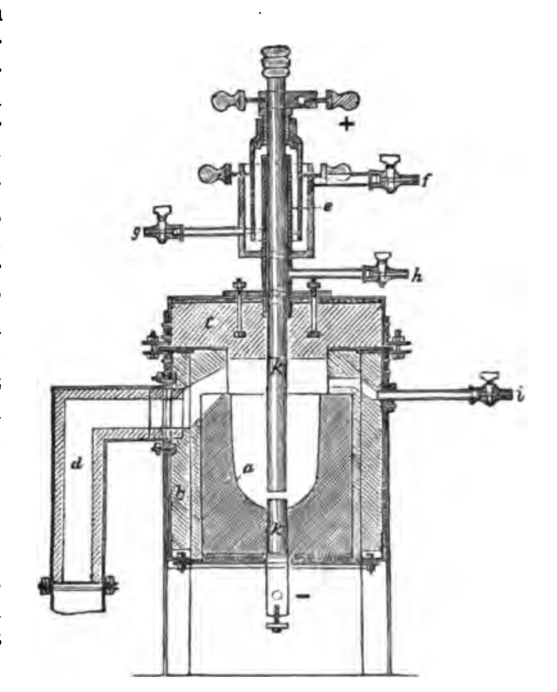


Fig. 180. Elektrischer Destillierofen der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt" in Frankfurt a. M.

[1]) Zeitschr. f. Elektr. III, p. 254 (1896).

trischen Lichtbogen erzeugte Destillat in einen Wasserbehälter übergeleitet. — Der Ofen kostet für 150 A. bei 50 bis 60 Volt 260 M.

Schließlich sei noch der elektrischen Widerstandsöfen von W. C. Heraeus in Hanau gedacht, die eine andere Aufgabe zu erfüllen haben als die im vorstehenden besprochenen elektrischen Oefen. Sie sollen nämlich Reaktionen bei hohen Temperaturen auszuführen gestatten innerhalb einer Heizröhre, die durch Belegen mit metallischem Widerstandsmaterial von außen elektrisch erhitzt wird. Die Oefen sind folgendermaßen gebaut[1]). Ein Porzellanrohr aus Marquardtscher Masse

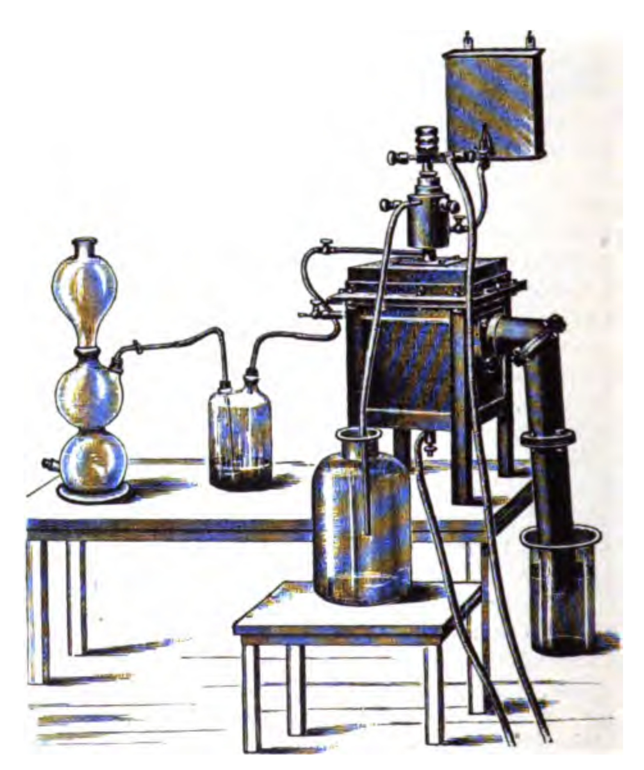


Fig. 181. Elektrischer Destillierofen der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt" in Frankfurt a. M.

der Berliner Manufaktur wird mit Platinfolie belegt, von welcher 1 qdm etwa 1,5 g wiegt, welche also eine Dicke von 0,007 mm besitzt. Die Abstände der einzelnen Windungen um das Heizrohr betragen 1 mm. Das so bewickelte Platinrohr wird in ein etwas weiteres Schamotterohr gesteckt, indem es durch zwei aufgesteckte Schamotteringe in dessen Mitte gehalten wird. Dieses Schamotterohr steckt in einem etwas weiteren Eisenrohr. Der Zwischenraum zwischen beiden letzteren ist mit einem Wärmeschutzmittel ausgefüllt. Die Einrichtung der Folienbewicklung gestattet in einigen Minuten Temperaturen bis zu 1500° zu erreichen; vorübergehend kann man auch 1700° erzielen, doch wird zwischen 1500 bis 1600° das Porzellanrohr elektrisch

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 202 (1902).

leitend, und es tritt dann Elektrolyse zwischen den einzelnen Windungen der Platinfolie ein, durch welche das Rohr an der Kathodenseite der einzelnen Windungen angefressen und das Platin wahrscheinlich durch Aufnahme von Silicium spröde gemacht wird und schneller Zerstörung anheimfällt. Ebenso verhalten sich Rohre aus geschmolzener Magnesia. Die Temperatur im Rohrinnern schwankt je nach der Länge der Röhren um einige Grade; sie ist außerdem nicht wesentlich verschieden von der Temperatur der Platinfolie, so daß die Reaktionstemperatur im Rohre aus der Veränderung des Widerstandes der Heizspirale stets annähernd berechnet werden kann.

Selbstverständlich steht nichts entgegen, die Luft aus dem Rohre durch ein anderes Gas zu verdrängen und Reaktionen im Wasserstoff-, Stickstoff- etc. Strome vorzunehmen.

Wasserstoff.

Daß Wasser, welches durch Zusatz von Säuren, Basen oder Salzen leitend gemacht ist, durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, ist ebenso bekannt, wie daß diese beiden Gase durch den elektrischen Funken wieder zu Wasser vereinigt werden können.

Für den Zersetzungspunkt von angesäuertem Wasser ist bisher übereinstimmend ca. 1,67 Volt gefunden worden. L. Glaser[1]) beobachtete dagegen den Beginn einer rapiden Erhöhung der Stromintensität schon bei 1,07 bis 1,08 Volt, d. h. bei dem Werte der elektromotorischen Kraft der Gaskette. Allerdings ist diese Erhöhung unvergleichlich viel geringer als die bei 1,67 Volt zu beobachtende. Es zeigt sich also auch auf diesem Wege, daß Bildung und Zersetzung des Wassers ein reversibler Vorgang ist.

Außer dem bei 1,08 Volt liegenden Intensitätssprunge wurde ein solcher noch bei 0,59 Volt gefunden. Dieser Zersetzungspunkt tritt bei Versuchen, bei welchen die Versuchselektrode Anode ist, sowohl bei Säuren als auch ganz besonders bei Basen auf; der Grund dafür liegt in der Abscheidung eines Anions, welches den sauren und basischen Elektrolyten gemeinsam, in den letzteren aber in weit größerer Menge vorhanden ist. Es ist dies das Hydroxylion. Nachdem dasselbe seine negative Ladung abgegeben hat, zersetzt es sich im Sinne der Gleichung $4OH = 2H^2O + O^2$; den Sauerstoff sieht man dann an der Anode entweichen. Zur Abscheidung des Sauerstoffs sind also 0,59 Volt, zu der des Wasserstoffs 1,08 Volt erforderlich. Beide Werte addiert geben den für Säuren und Basen gemeinsamen Zersetzungspunkt 1,67 Volt[1]).

Die mannigfachen Apparate, welche zur Zersetzung des Wassers und zum Auffangen des Knallgases bezw. der einzelnen Bestandteile im Laboratorium dienen, sind jedem geläufig, so daß darüber kein Wort verloren zu werden braucht. Die Fortschritte in der Elektrochemie haben aber zu Versuchen geführt, den Wasserstoff — und den gleichzeitig entstehenden Sauerstoff — im großen durch Elek-

[1]) Glaser, Zeitschr. f. Elektroch. 4, p. 373 und 397.

trolyse von Wasser herzustellen. Davon soll hier einiges berichtet werden[1]).

Im Jahre 1888 hat Dmitri Latchinoff in St. Petersburg ein deutsches Patent[2]) erhalten zur „Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege". Der Wasserstoff sollte zum Füllen von Luftballons verwendet werden.

Um die Rentabilität eines solchen Verfahrens darzutun, rechnet Latchinoff folgenderweise:

Als Elektrizitätsquelle kann man sich einer Gleichstrommaschine beliebiger Konstruktion bedienen; es sei eine Maschine angenommen, welche einen Strom von 600 A. nnd 100 Volt liefert und welche durch einen Motor von 100 Pferdekräften getrieben wird. Der Strom dieser Maschine wird durch eine Folge von Reservoirs oder elektrolytischen Bädern (s. u.) geleitet, um hier die Wasserzersetzung zu veranlassen. Da die Zersetzung des Wassers 1½ Volt erfordert, so könnte man 73 elektrolytische Bäder in Hintereinanderschaltung anwenden; in Anbetracht der Steigerung der Polarisation bei sehr starken Strömen und des Flüssigkeitswiderstandes selbst ist es indessen zweckmäßiger, den Strom nur durch 44 Bäder zu leiten, so daß auf jedes derselben 2½ Volt entfallen.

Aus Versuchen hat sich ergeben, daß man die Zersetzung des Wassers leicht durch einen Strom bewirken kann, der pro Quadratdecimeter Elektrodenfläche eine Dichte von 14 A. erreicht. Aus diesem Grunde kann man bei Elektroden von 3 dcm Breite und 5 dcm Höhe einen Strom von 200 A. durch das Wasser leiten; da aber die Maschine 600 A. liefert, so kann man den Strom durch drei parallel geschaltete Reihen von Zellen leiten, von denen jede deren 44 enthält, also im ganzen durch 132 Zellen. In diesem Falle fließt durch jede Gefäßreihe ein Strom von 200 A., und die Gesamtmasse der innerhalb 24 Stunden entwickelten Gase ist

Wasserstoff $132 \times 2 = 264$ cbm
Sauerstoff $132 \times 1 = 132$ „

Zur Füllung eines Ballons sind 640 cbm Wasserstoff erforderlich, deren Herstellung 60 Stunden erfordert.

Die vollständige Unterhaltung einer Dampfmaschine kostet nun (in St. Petersburg) ca. 16,2 Pf. pro Stunde und Pferdekraft; zur Darstellung von 640 cbm Wasserstoff und 320 cbm Sauerstoff sind demnach für mechanische Arbeit 939,60 M. aufzuwenden.

Die übrigen Ausgaben: Ueberwachung der elektrischen Einrichtung, Verzinsung und Amortisation von 3888 M. monatlich zugerechnet, gibt eine Totalausgabe von 1263,60 M.

Die Zellen für die elektrolytischen Bäder wurden aus Ton, Glas, Porzellan oder einem anderen nicht leitenden Stoffe hergestellt. Sie waren z. B. 32 cm lang, 60 cm hoch und 10 cm tief und wurden entweder mit schwacher Schwefelsäure (von 10 bis 15%) oder mit 10%iger Natronlauge so weit gefüllt, daß die Elektroden davon bedeckt waren. Im ersteren Falle verwendete man zwei Kohlekathoden und eine dazwischen gehängte Bleianode. Im zweiten Falle bestanden die drei Platten aus Eisenblech und hatten entweder glatte Seiten oder waren mit vertikalen Riffen versehen, an denen die Gasbläschen leicht in die Höhe stiegen; an Stelle von Blech trat in gewissen Fällen vorteilhaft Drahtgaze (Drahtgewebe, Drahtgeflecht).

Eine Seite der Batterie erhielt eine Nase, in welcher der Wasser-

---

[1]) Für eingehendere Studien seien empfohlen: P. Schoop: Die industrielle Elektrolyse des Wassers und die Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff. Stuttgart 1901; sowie Viktor Engelhardt: Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung. Halle a. S. 1902.

[2]) D.R.P. Nr. 51998 vom 20. Nov. 1888.

stand beobachtet werden und durch welche ein Nachfüllen von Wasser resp. Aetznatronlösung stattfinden konnte. Letzteres war nötig, um die Konzentration zu erhalten, die mittels Aräometers kontrolliert wurde.

Zur Sammlung der Gase ist der obere Teil der Zersetzungswanne mit einer Glocke bedeckt, die in drei Teile geteilt ist und deren Ränder in die Flüssigkeit eintauchen. Um eine Vereinigung der abgeschiedenen Gase zu verhindern, werden Ebonitrahmen, die mit einem Asbestgewebe überzogen sind, eingehängt. Es könnte auch an Stelle des Asbestgewebes Pergamentpapier zur Verwendung gelangen, auch Segeltuch und Filz, wenn sie alle Monate zwei- bis dreimal ausgewechselt würden.

Diese Zersetzungswannen haben den Uebelstand, daß sie bei größeren Dimensionen leicht brechen; deshalb wandte Latchinoff später[1]) Wannen an, bei welchen das äußere Gefäß aus Metall ist und zugleich als Kathode fungiert.

Die Wanne besteht so aus einem viereckigen Kasten aus Guß- oder Schmiedeeisen, der oben eine kleine Erweiterung hat, in welche die Glocke gut passend hineingeht. Der rechte schmale Rand des Kastens ist in der Mitte abgebogen und bildet eine Nase, aus welcher überschüssige Flüssigkeit ablaufen kann. Das einzelne Gefäß steht auf vier Isolierfüssen; die ganze Batterie auf niedrigen Bänken.

Als Anode dient ein Eisenblech, umgeben von einem mit ihm verbundenen Kasten, der oben und unten aus zwei Ebonitrahmen, die mit Ebonitstäben verbunden sind, besteht. Die Ebonitstäbe sind von außen mit Pergamentpapier umwickelt, wodurch ein dicht geschlossener Kasten entsteht, der nur oben offen ist, so daß allein der Sauerstoff in die innere Kammer der Glocke gelangen kann.

Am oberen Teile der Anode ist ein biegsamer Leitungsdraht angelötet, der durch die Nase hervorsteht, die zur Isolierung dick lackiert oder mit Kautschuk gefüttert sein muß.

Die zum Auffangen der Gase bestimmte Glocke ist in zwei Teile geteilt, einen inneren und einen äußeren, mit je einem Ableitungsrohre; die Glocke ist von der Wanne nicht isoliert, daher muß der untere Teil der inneren Kammer bis zur Flüssigkeitsoberfläche mit Ebonit oder Schiefer belegt sein, damit sich nicht an den inneren Wandungen auch Wasserstoff entwickelt, welcher den Sauerstoff verunreinigen würde.

Die Wanne wird mit 10- bis 15 %iger Natronlauge, die von Karbonat möglichst frei ist, gefüllt.

Die Größe der Wanne entspricht der aufgewendeten Stromstärke. Für 300 A. soll man eine Anode von 90 cm Höhe und 50 cm Breite nehmen, also eine Fläche von 2×45 qdm. In diesem Falle müssen die inneren Dimensionen der Wanne sein $50 \times 100 \times 11$.

Die einzelnen Wannen sind in einfacher Weise zur Batterie verbunden.

Die gewonnenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, passieren eine Schwefelsäure-Trockenkammer, in denen sie gleichzeitig von mitgerissenem Alkali befreit werden, und gelangen dann zum Gasometer.

Die Trockenkammer ist ein länglicher Kasten mit abgerundetem

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechnik 1894, p. 338, 364 u. 382.

Boden und einer Scheidewand; diese teilt den Kasten in zwei nach oben voneinander abgeschiedene Räume, geht aber nicht ganz bis zum Boden herab, so daß das Gas gezwungen ist, durch eine hier angebrachte Schicht von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken hindurchzugehen, wodurch es nicht nur getrocknet, sondern auch gleichzeitig von Alkali befreit wird.

Diese Gasometer sind in der Regel mit Gegengewichten versehen, so daß in den Rohrleitungen kein Druck vorhanden ist; oder sie sind sogar so gestellt, daß der darin herrschende Druck etwas niedriger als der Atmosphärendruck ist, so daß das Gas leicht angesaugt wird.

Wenn durch irgend einen Umstand in der Batterie eine Erhöhung des Gasdruckes eintritt, so wird natürlich das Niveau in der Glocke herabgedrückt, und Flüssigkeit läuft bei der Nase aus. Daher muß man, um einmal eine Zerstörung der Wannen durch die alkalische Lösung und dann auch Kurzschlüsse zu vermeiden, durch eine Rinne für das Auffangen und Ableiten der Flüssigkeit Sorge tragen.

Gleichzeitig ist auch eine Alarmvorrichtung angebracht; dieselbe besteht aus einem Quecksilbermanometer, dessen Metall mit dem einen Pole einer Klingelbatterie konstant verbunden ist, während der andere Pol mit einem eingeschmolzenen Platindraht in Verbindung steht, der bei äußerer Druckerhöhung mit dem innen steigenden Quecksilberfaden in Berührung kommt und dadurch Kontakt herstellt.

Das getrocknete Gas wird komprimiert.

Für Arbeiten in kleinerem Maßstabe wendet Latchinoff einen ca. 2 m langen paraffinierten Holzkasten an, der durch eiserne, nahe beieinander befindliche, hermetisch eingefügte Elektrodenplatten in eine Reihe von Zwischenräumen geteilt ist.

In den Kammern befinden sich kurze, nicht leitende Scheidewände, deren obere Ränder im Niveau des Kastendeckels sind, und von deren unteren Rändern Pergamentpapierblätter herabhängen. Die ganze Batterie wird bis zu zwei Dritteln des Inhalts gefüllt und mit einem dicht aufsitzenden Holzdeckel verschlossen. Die beiden äußeren Eisenplatten sind mit der Stromzuleitung in Verbindung; alle dazwischen liegenden Eisenplatten fungieren auf der einen Seite als Anode, auf der anderen als Kathode; ein solcher Apparat von ca. 40 Elektroden verbraucht bei einer Fläche der Elektroden von 7×10 cm ca. 5 bis 7 A.

Die Betriebskosten mit diesem neuen Apparate rechnet Latchinoff wie folgt aus:

Er hat einen 50pferdigen Motor und eine damit getriebene Dynamomaschine von 110 Volt und 300 A.; ferner 40 Wannen von 1.4 m Höhe, die in zwei Reihen aufgestellt sind und einen Raum von 5 m Länge und 1,5 m Breite einnehmen.

Zur Füllung der Batterie braucht man 2400 l Lösung, welche 240 kg Aetznatron enthält. Zum Trocknen des Gases und zur Neutralisation des mitgerissenen Alkalis braucht man für etwa 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff praktisch ca. 2 kg Schwefelsäure.

Die 50pferdige Dynamomaschine von 300 A. und 110 Volt liefert 2,75 cbm Sauerstoff und 5,5 cbm Wasserstoff pro Stunde, also 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden, wobei 150 l Wasser zersetzt werden, die von Zeit zu Zeit nachgegossen werden müssen.

Dafür berechnen sich folgende Betriebskosten:

1. 50 HP à 13 Pf. in 36 Stunden	234,00 M.
2. Verbrauchtes Aetznatron	0,325 „
3. Verbrauchte Schwefelsäure	0,325 „
4. 200 l Wasser und Gips für die Trockenkammer . .	0,65 „
5. Montage der Einrichtung; 3 bis 4 Arbeitstage . .	6,48 „
6. Beaufsichtigung der Elektrolyse während 36 Stunden	19,80 „
zusammen	261,58 M.

so daß 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff auf etwa 2,62 M. zu stehen kommen; allerdings ist dabei die Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals nicht in Rechnung gezogen.

Ob die Apparatur von Latchinoff in der Technik verwendet worden ist, ist nicht bekannt geworden, doch ist sie jedenfalls mehrfach von anderen Seiten mit geringen Abänderungen wiederholt worden.

Eine häufige Verwendung findet der Apparat von O. Schmidt[1]). Derselbe ist wie eine Filterpresse (Fig. 182) montiert[1]), in der die ein-

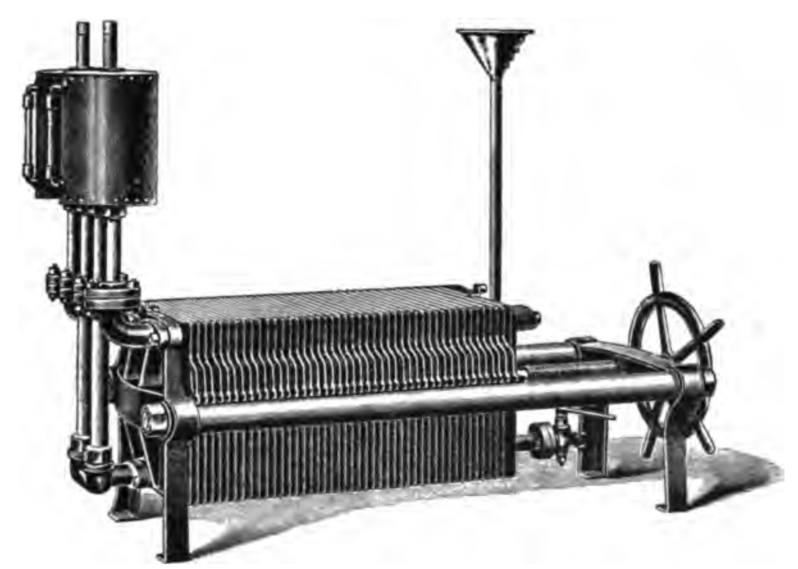


Fig 182. Wasserzersetzungsapparat nach O. Schmidt.

zelligen, doppelpoligen Elektroden hintereinander geschaltet sind; am Rande gummierte Asbesttücher dienen sowohl als Isolatoren und Dichtungen, wie auch als Trennungsmittel für die Gase. Der Apparat ist stets ganz mit Kalilauge gefüllt, wodurch eine Ansammlung von Gasen und eine Mischung derselben vermieden wird. Die Vorderseiten der Elektroden kommunizieren mit einem den Wasserstoff abführenden Kanal, die Rückseiten mit einem zweiten Kanal, welcher für die Ableitung des Sauerstoffs bestimmt ist. Ein gemeinschaftliches Rohr führt den Elektrolyten zu. Zwei zylindrische Rohre dienen dazu, die Gase von dem mitgerissenen, aus der Flüssigkeit herrührenden Schaum zu trennen. Die Spannung an den Elektroden ist etwa 2,5 Volt, die Am-

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 296 (1900). D.R.P. Nr. 111131.

père-Stundenausbeute ist fast 100%, und man erhält in der Praxis für die aufgewendete Kilowattstunde 168 l Wasserstoff und 84 l Sauerstoff, was etwa 54% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Der Apparat eignet sich besonders für kleine Betriebe und wird von einer Reihe von Akkumulatorenwerken zur Herstellung der Lötgase benutzt.

Sehr verbreitet (Tivoli bei Rom, Luzern, Brüssel, Paris) ist der Zersetzungsapparat von Garuti. Derselbe ist in einem Kasten H (Fig. 183)[1]) aus Tannenholz untergebracht. Dieser Kasten ist inwendig mit Blei ausgefüttert und dazu bestimmt, außer dem elektrolytischen Apparate die als Elektrolyt dienende Flüssigkeit (gesäuertes Wasser) aufzunehmen. Der Kasten ist durch vier Isolatoren vom Fußboden getrennt. Das zu zersetzende Wasser wird mit zwölf Gewichtsprozenten käuflicher Schwefelsäure von 60° B. angesäuert, wenn man Blei oder seine Mischungen anwendet; benutzt man aber andere Metalle, wie Eisen, Gußeisen, Kupfer etc., so muß der zu benutzende Elektrolyt nach der Beschaffenheit des angewandten Metalles gewählt werden (bei Eisen Kali- oder Natronlauge). Der Apparat im Kasten, welcher eigentlich zur Elektrolyse des Wassers dient, hat die Form eines rechtwinkligen Kastens ohne Deckel, mit der Oeffnung nach unten gewendet. Das Innere dieses Kastens ist durch dünne, etwa 1 mm starke Metallplatten der Länge nach fortlaufend in mehrere Abteilungen geteilt. Diese Scheidewände sind an den Wänden des Kastens durch Bleilötungen oder durch solche aus dem angewendeten gleichen Metall in der Weise befestigt, daß sie parallele Zellen von länglich parallelepipedischer Form bilden; sie sind nur nach dem Boden zu offen, damit das Wasser in alle frei eindringen und elektrolysiert werden kann. Man hat die aus Bleiplättchen bestehenden Anoden und Kathoden in jeder Zelle abwechselnd in der Weise befestigt, daß die Anoden zwischen den Kathoden eingeschaltet sind. Die Entfernung der Elektroden voneinander soll auf 1 bis 2 cm bemessen werden; die Elektroden-

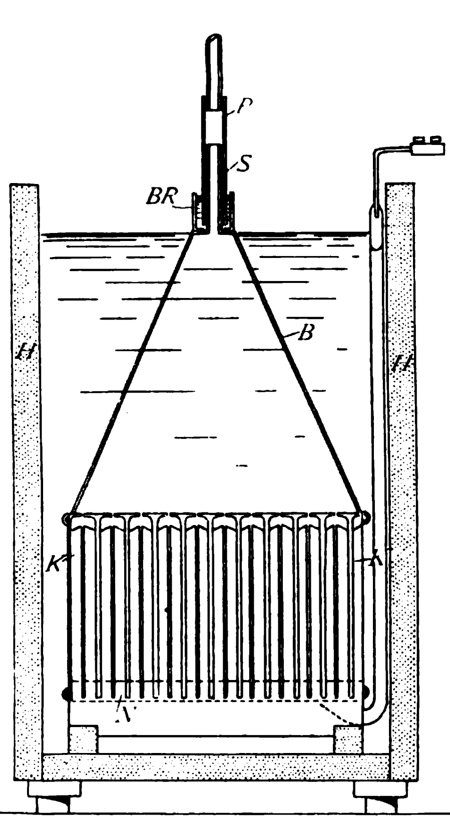


Fig. 183. Querschnitt durch den Wasserzersetzungsapparat Garuti.

[1]) D.R.P. Nr. 83110; die Figuren sind aus Schoop, Die industrielle Elektrosyse des Wassers etc. Stuttgart 1901.

höhe kann ca. 14 cm betragen. Die Anoden dürfen nicht unter 3 mm dick sein, während 1 mm dicke Kathoden genügen. Die Elektroden sind in ihren bez. Zellen isoliert, ebenso auch von dem übrigen Teile des Apparates, und zwar mittels eigens angebrachter Holzstückchen K in Kammform, deren Zähne seitlich zwischen die Elektroden und die Diaphragmen reichen. Ferner verhindern andere Holzteile in Gabelform, daß die Elektroden in Kontakt mit dem Boden des umgekippten Kastens kommen; andere kleine Streifen von gleichem Holze, welche der Länge nach ausgehöhlt und in welche die Endteile der Elektroden der Länge nach eingefügt sind, isolieren dadurch die Elektroden von den Stirnflächen des Kastens; durch diese verschiedenen Isolatoren wird erreicht, daß jede Elektrode in der eigenen Zelle feststeht und vollständig isoliert bleibt.

Ein positiver Stromleiter (Rheophor) und ein negativer führen senkrecht an der Außenseite des Apparates von der Wasserfläche herab bis zum Boden. Die unteren Enden derselben sind parallel an dem Boden des Kastens und ebenso an den äußersten Stirnwänden des Apparates umgebogen. Jeder Stromleiter hat in dem umgebogenen Teile eine gewisse Anzahl von Vereinigungsarmen, welche an die Elektroden vermittels Lötungen gleichartigen Metalles befestigt sind. Diese Vereinigungsarme führen durch die Kastenstirnflächen des Apparates vermittels besonderer Schlitze. Vereinigungsarme und Stromleiter müssen vom übrigen Apparatenteile isoliert bleiben. Die umgebogenen Teile der Stromleiter sind mit besonderen Kappen überdacht, um die an der Oberfläche der Stromleiter gebildeten Gase zu sammeln und sie durch die gleichen Schlitze, welche zur Durchleitung der Verbindungsarme dienen, in die Zellen, in denen sich das betreffende Gas entwickelt, zu leiten. Der übrige Teil der Stromleiter bis zur Wasserfläche ist mit einer Gummigarnitur bedeckt, um einen Kontakt mit der Flüssigkeit zu verhindern.

Zwei parallele Kammern B, die über dem oberen Teile der Apparatur angebracht sind, dienen dazu, vermittels kleiner Verbindungslöcher die durch die Elektroden entwickelten Gase aufzunehmen. Die eine Kammer dient zum Aufsammeln des Wasserstoffs, die andere für den Sauerstoff. Die gesammelten Gase werden vermittels des Bleirohrs S zu den Hauptröhren geleitet. Dieses Bleirohr ist von einem anderen Rohre P aus Porzellan umgeben, welches höher als das Bleirohr ist, um die Bäder von der Gasleitung elektrisch zu trennen. Die Gasrohre sind dann mit der Gasleitung in Verbindung gebracht. Um den Trennungsverschluß dicht zu machen, ist das Porzellanrohr P an seiner Basis von einem Bleirohre BR umschlossen, welches ebenfalls an der Spitze der Kammer festgelötet und mit Wasser gefüllt ist. Die Höhe dieses Rohres BR ist in der Weise bemessen, daß eine hinreichend hohe Wassersäule gebildet wird, um dem Drucke des Gases in den Bädern hinreichenden Gegendruck zu bieten. Der Wasserspiegel in dem Kasten des Apparates muß bis zur äußersten Höhe der Kammer G reichen. Man soll ein gutes elektrolytisches Resultat bei einer Oberfläche von 50 qcm für jedes in das Bad geleitete Ampère erzielen.

Fig. 184 zeigt den Elektrolyseurraum des Sauerstoff- und Wasserstoffwerkes in Luzern nach der Abhandlung von Schoop.

Schoop teilt (l. c.) darüber mit, daß der im Elektrizitätswerke Rothhausen erzeugte Dreiphasenwechselstrom von 1500 Volt durch ein Umformeraggregat auf 75 Volt Gleichstrom heruntertransformiert wird. Es sind 16 große und 32 kleinere parallelgeschaltete Zersetzungsbäder zur Aufstellung gelangt, mit denen in 24 Stunden ca. 50 cbm Sauerstoff und 100 cbm Wasserstoff hergestellt werden können, die behufs Kompression in Gasometer von 60 bezw. 120 cbm geleitet werden. Absatz finden die in Luzern hergestellten Gase hauptsächlich für die Aeronautik, für technische und therapeutische Zwecke.

Die Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co. macht folgende Angaben über ihre Apparate zur elektrolytischen

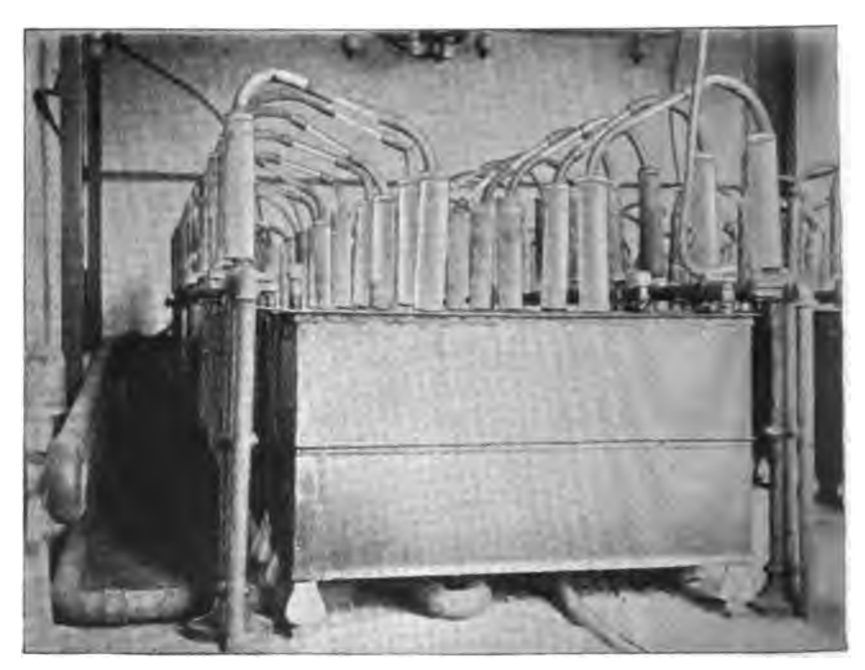


Fig. 184. Elektrolyseurraum des Sauerstoff- und Wasserstoffwerkes Luzern.

Wasserzersetzung [1]). Die Apparate bestehen aus gußeisernen Wannen, in welche eine entsprechende Anzahl Glocken eingebaut sind, die zum Auffangen der an den Elektroden sich entwickelnden Gase dienen; bei diesen Apparaten kommt, abgesehen von den kupfernen Stromzuleitungen und den Isolierungen, nur Eisen als Konstruktionsmaterial zur Verwendung.

Als Elektrolyt wird eine Lösung von 15% Aetznatron (NaOH) in Wasser verwendet. Das sich während des Betriebes zersetzende Wasser muß von Zeit zu Zeit, ähnlich wie bei einer Akkumulatorenbatterie, durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt werden, damit die Lösung in der ursprünglichen Konzentration erhalten bleibt. Ein Ersatz des Aetznatrons ist für gewöhnlich nicht erforderlich.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 857 (1901).

Von diesen Apparaten, welche zu mehreren hintereinander geschaltet werden können, benötigt jeder zum Betriebe eine Spannung von 2,8 bis 3 Volt. Die Elektrolyseure arbeiten am rationellsten, d. h. mit der geringsten Spannung (ca. 2,8 Volt), wenn der Elektrolyt auf einer Temperatur von ca. 70° C. gehalten wird, was ohne weiteres die von dem durchgehenden elektrischen Strome erzeugte Wärme bewirkt, wenn die Elektrolyseure möglichst vor einer Wärmeabgabe nach außen geschützt werden. Zu diesem Zwecke umgibt man die Apparate mit einer Wärmeschutzmasse, am einfachsten indem man sie in Holzkästen, die mit Sand gefüllt sind, einbettet, und zwar so, daß die eisernen Wannen ringsum von einer ca. 5 cm dicken Sandschicht umgeben sind.

Bei Beginn des Betriebes wird der Kraftbedarf der Elektrolyseure die normale Grenze etwas überschreiten, da eine gewisse Energie zum „Anheizen" der Apparate erforderlich ist, d. h. zur Erreichung der oben angegebenen, für den Betrieb günstigsten Badtemperatur von 70° C. Wo die Möglichkeit besteht, die Bäder bei Betriebsbeginn auf die normale Elektrolyttemperatur anzuheizen, fällt der Mehrverbrauch an elektrischer Energie natürlich weg.

Die sich entwickelnden Gase entweichen getrennt voneinander aus den Elektrolyseuren durch eiserne Rohrstutzen, werden von da ab mittels Gummischläuchen, welche zur Isolierung der Elektrolyseure von den Rohrleitungen eingeschaltet werden, in die für Wasserstoff und Sauerstoff getrennt zu haltenden Rohrleitungen geführt und darauf durch Kondenstöpfe und Waschapparate nach gehöriger Reinigung von etwa mitgerissenen Laugeteilchen in den Gasometer abgeführt.

Die Gase dürfen den Elektrolyseuren nur mit einem Ueberdruck von maximal 60 mm Wassersäule entnommen werden, da sonst eine Mischung der Gase in den Apparaten eintreten kann. Die Reinheit der Gase ist dann 97 bis 98 %.

Fig. 185. Elektrode eines Elektrolyseurs, System Schoop.

In normaler Ausführung werden die Elektrolyseure für eine Betriebsstromstärke von 600 A. gebaut, mit Wannen von 660 mm Länge, 450 mm Breite und 380 mm Höhe in den Außendimensionen, berechnet für eine Füllung mit etwa 50 l Lauge. Ein solcher Apparat wiegt ca. 220 kg. — Jeder Apparat erzeugt pro Stunde ca. 110 l Sauerstoff und 220 l Wasserstoff (15° und 760 mm).

Anlagekosten.	40 Elektrolyseure für 600 A. à 250 M.	10000 M.
	Füllung der Bäder mit Elektrolyt, Einbau und Unterbau der Elektrolyseure, Rohrleitungen, Ventilations- und Beleuchtungsanlage, Montage	4000 „
	Gebäudeanlage, 70 qm überbaute Fläche	4000 „
	zusammen	18000 M.

Betriebskosten. Die täglichen Betriebskosten für die Gewinnung von 100 cbm O und 200 cbm H, gemessen an den Bädern über Wasser, bei 15°C. und

760 mm, betragen unter Voraussetzung der Betriebskraft in Form einer Wasserkraftanlage, welche das Kilowatt zu 150 M. pro Jahr abgeben kann:

60 Kilowatt im Bäderraum	ca.	33,00 M.
Erneuerungen an Elektroden und Elektrolyt . .	„	3,60 „
Reparatur und Instandhaltung aller Einrichtungen im Bäderraume	„	3,40 „
Für Gebäudereparaturen	„	0,70 „
2 Arbeiter	„	8,50 „
Sonstige allgemeine Ausgaben	„	3,00 „
Amortisation und 15% (von 18000 M.)	„	9,00 „
	zusammen	61,20 M.

d. h. für 1 cbm H oder O je 20,4 Pfennige.

Die Kosten des Komprimierens der Gase belaufen sich auf 20 bis 25 Pfennige pro cbm.

Bei Dampfkraft kostet das Kilowatt pro Jahr ca. 400 M., so daß sich die elektrische Energie auf 88 M. (statt 33 M. für Wasserkraft) stellen würde. Der Gestehungspreis pro cbm Gas erhöht sich auf 39 Pfennige.

Die Wasserzersetzer System Schoop (l. c.) sind durch die lange Zylinderform charakterisiert, die durch die röhrenförmigen Elektroden (Fig. 185) bedingt ist. Die Hohlräume der Elektroden sind zur Vergrößerung der an der Elektrolyse beteiligten Oberfläche mit

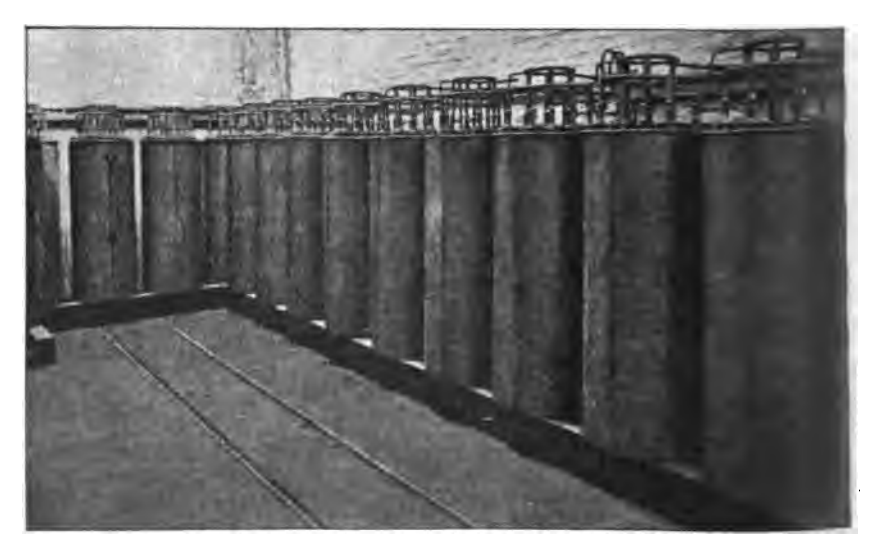


Fig. 186. Wasserzersetzungsanlage nach System Schoop.

feinstem Bleidraht ausgefüllt. Die eigentlichen Elektrodenröhren sind in ihrem unteren Drittel durchlocht und werden meist etwas länger gehalten als die sie umfassenden, ebenfalls perforierten Röhren JR aus isolierendem Material. Diese letzteren wirken als Diaphragmen. Die unter der Abdichtungsmuffe M angebrachten Löcher L L gestatten den zwischen Isolierrohr und Bleirohr entwickelten Gasen den Abzug. Ueber dem hermetischen Verschluß befindet sich behufs leichter Kontrolle eine Schicht Wasser. Etwa in der Mitte des Rohrs ist ein Führungsflansch aufgelötet, durch welchen die richtige Lage der Elek-

trode in dem Diaphragmenrohr gesichert wird. Eine Wasserzersetzungsanlage nach Schoop (l. c. Fig. 186) besteht aus 18 Kesseln. Die dem Bedarf angepaßte Stromstärke schwankt zwischen 150 und 200 A. Die Spannung beträgt durchschnittlich 65 Volt. Als Elektrolyt dient reine Schwefelsäure von 1,23 Dichte.

Statt derselben kann auch Aetzlauge verwandt werden; dann muß natürlich das Metallmaterial Eisen sein. Die aufzuwendende Spannung wird dadurch erniedrigt; dagegen ist die Anlage, namentlich durch die höheren Kosten für den Elektrolyten, erheblich teurer, wozu ein unangenehmes Schäumen der alkalischen Flüssigkeit als störendes Moment hinzutritt.

Die Schoopschen Apparate sind auf den Akkumulatoren-Werken Gottfried Hagen in Kalk bei Köln a. Rh. in Betrieb und werden von dieser Firma auch in den Handel gebracht.

Schoop berechnet, daß 1 cbm H, aus Zink und Schwefelsäure bereitet, 2 M. kostet, während dieselbe Menge Wasserstoff + ½ cbm O, elektrolytisch (11 PS-Stunden à 0,04 M.) hergestellt, 0,44 M. Gestehungskosten bereiten.

Endlich sei noch der Wasserzersetzungsapparat von Siemens Brothers und Obach durch die Fig. 187 erläutert[1][2]. In dem gußeisernen Gefäße a, das mit einer Wärmeschutzmasse A umgeben ist, steht auf einem Porzellanuntersatze k die Anode f, welche als Zylinder aus Eisen geformt wird, der mit Eisenstäbchen e e zur Stromzuleitung versehen ist. Die Kathode bildet ein zweiter Eisenzylinder g, der durch i i mit dem negativen Pole verbunden ist und zur Isolierung auf Erhöhungen r r steht. Zwischen beiden Elektroden befindet sich ein Zylinder aus Metallgewebe, der an der Haube c befestigt ist und zur Trennung der Gase dient; er wird unten durch die Tonplatte k in seiner Stellung gehalten. Als Elektrolyt wird eine wässerige Aetzalkalilösung verwendet. Sauerstoff und Wasserstoff entweichen durch m_1 bezw. n_1, während durch o das verbrauchte Wasser ergänzt wird. Der Flüssig-

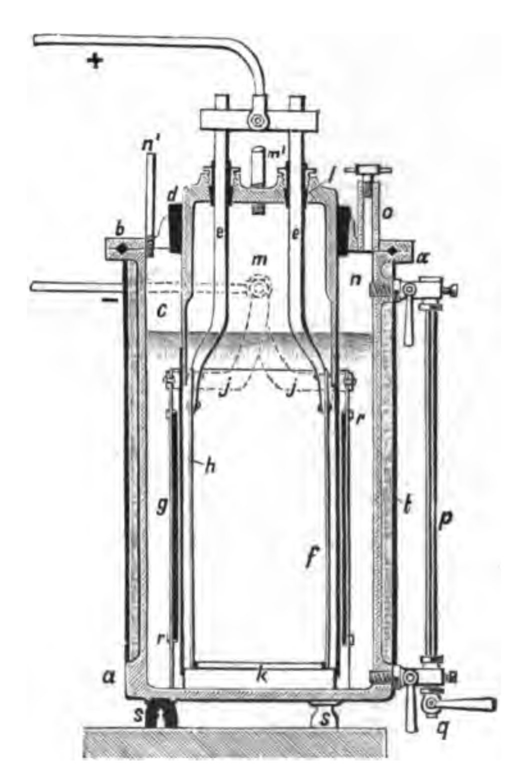


Fig. 187.
Wasserzersetzungsapparat von Siemens und Obach.

[1] Engl. P. Nr. 11973 von 1893; Lum. électr. 1894, p. 378.
[2] Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 102.

keitsstand wird an dem Rohre p beobachtet; derselbe darf nicht unter den unteren Rand von c sinken. Durch den Hahn q kann Entleerung des Gefäßes stattfinden. Der ganze Apparat steht auf isolierenden Porzellanfüßen s.

Chlor.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden wird neben dem Alkali in großen Mengen Chlor erzeugt, welches in gewöhnlicher Weise zur Herstellung von Chlorverbindungen dienen kann und in der Regel auf Chlorkalk oder auf flüssiges Chlor verarbeitet wird. Es läßt sich aber die Elektrolyse auch so leiten, daß das Alkalichlorid in Hypochlorit und Chlorat übergeführt wird. Beide entstehen dabei nebeneinander, jedoch, je nach den Bedingungen, in sehr verschiedenen Verhältnissen; für die Bildung des Hypochlorits in den Lösungen gibt es einen Grenzwert, über den hinaus weitere Stromzufuhr das Entstehen von Chlorat[1]) bewirkt (s. S. 435 u. 444).

Die großen Mengen Chlor, welche bei der Elektrolyse von Alkalichloriden entstehen, haben zu Versuchen geführt, das Chlor zur Darstellung von Salzsäure zu verwenden, indem man es, mit Wasserdampf gemischt, über schwach rotglühenden Koks oder Holzkohle leitet, wobei sich folgende Reaktionen abspielen sollen[2]):

$$C + H^2O + Cl^2 = 2\,HCl + CO \quad \ldots \quad 1)$$
$$C + 2\,H^2O + 2\,Cl^2 = 4\,HCl + CO^2 \quad \ldots \quad 2)$$

Alex. Naumann und F. G. Mudford stellten dagegen fest, daß die Reaktion größtenteils im Sinne der Gleichung 2) verläuft, und daß dann CO_2 teilweise zu CO reduziert wird. Für die Technik ist ein erheblicher Ueberschuß an Wasserdampf auf alle Fälle zu vermeiden, da die Einwirkung desselben auf die Kohle Wärme verbraucht. Dagegen ist die Umwandlung von Chlor in Salzsäure durch Wasser und Kohle unter Bildung von CO^2 ein exothermischer Prozeß, der bei der Ausführung im großen bei zweckmäßigen Einrichtungen einmal eingeleitet nicht nur keiner weiteren Wärmezufuhr bedarf, sondern noch einen Teil der für die Reduktion der CO^2 zu CO durch Kohle erforderlichen Wärme hergeben würde[3]).

Doch kann auch umgekehrt Salzsäure auf Chlor elektrolytisch verarbeitet werden. Reine Salzsäure liefert bei der Elektrolyse aber nur dann reines Chlor an der Anode, wenn die Säure mehr als 23% HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff[4]). Es sinkt die Ausbeute an Chlor bei abnehmender Konzentration mehr und mehr, so daß bei einem Gehalte der Säure von ca. 7% HCl die Ausbeute nur noch etwa 70% der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3% HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch etwa 50%[5]).

G. v. Knorre und Pückert haben nun gefunden, daß der Zusatz von Salzen, welche Hypochlorite bilden können, z. B. Chlornatrium, zu so dünnen Säuren veranlaßt, daß die Ausbeute an reinem Chlor dieselbe wird wie aus konzentrierter Salzsäure; es entsteht alsdann nämlich primär Hypochlorit, das hierauf durch die verdünnte Säure unter Chlorentbindung zerlegt wird. Wird der Prozeß so geleitet, daß die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium etc. stets erhalten. Das Verfahren ist unter Nr. 83565 im Deutschen Reiche patentiert worden.

---

[1]) Oettel, Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie **1**, p. 358.
[2]) Lorenz, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, p. 74.
[3]) Alex. Naumann und F. G. Mudford, daselbst, Jahrg. **1897**, p. 197.
[4]) Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **100**, p. 64.
[5]) Ueber Elektrolyse der Salzsäure s. Haber u. S. Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, p. 198, 329, 438 und **18**, p. 37.

Nach Knorre und Pückert ist das englische Patent Nr. 2265, nach welchem aus ähnlichem Grunde der zu elektrolysierenden Salzsäure Eisenchlorid oder Kupferchlorid zugesetzt wird, wenig verheißungsvoll, da die beiden Zusätze keine Hypochlorite zu bilden vermögen.

Brom.

Werden bromhaltige Chloridlaugen, wie sie in den Endlaugen der Salzwerke und Salinen vorliegen, elektrolysiert, so wird das Brom zuerst ausgeschieden; erst wenn fast alles Bromid zersetzt ist, tritt Chlor im Bade auf. Unterbricht man die Elektrolyse rechtzeitig, so erhält man eine Bromlösung, aus der durch Destillation das Brom zu gewinnen ist, ein Verfahren, nach welchem die überwiegende Menge dieses Halogens zur Zeit gewonnen werden dürfte. So einfach die Reaktion ist und so glatt sie tatsächlich verläuft, sind bei ihrer Durchführung im großen doch eine Reihe von erheblichen technischen Schwierigkeiten zu überwinden gewesen. A. Wünsche macht darüber, sowie über die von ihm 1894 nach eigenen Entwürfen auf den konsolidierten Alkaliwerken zu Westeregeln errichtete Anlage im Jahrbuch für Elektrochemie, Jahrgang VII, eingehende Mitteilungen, denen wir hier folgen.

Das verarbeitete Rohmaterial bildet die Endlauge, welche bei der Verarbeitung des Karnallits auf Chlorkalium und Chlormagnesium ab-

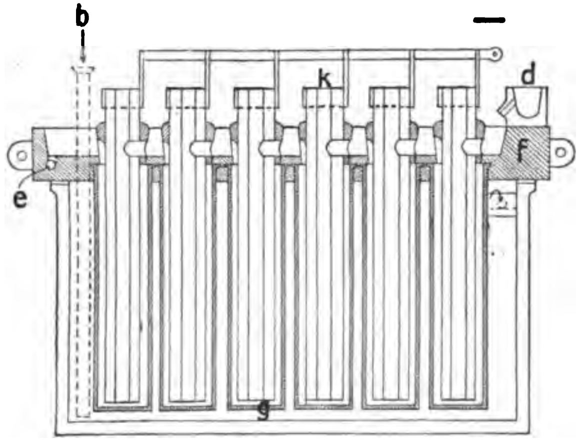


Fig. 188. Zelle zur Elektrolyse von Bromiden nach Wünsche.

fällt, und welche enthält: Br (als Bromid) 0,2 bis 0,3 %; $MgCl^2$ 30 bis 32 %, $MgSO^4$ 1 bis 2 %, NaCl + KCl 1 bis 2 %. Diese Lauge wird auf 80° erwärmt und durchströmt kontinuierlich die Elektrolysiergefäße; aus den Anodenräumen tritt sie dann, nunmehr freies Brom enthaltend, in einem geschlossenen, tönernen, eisenumkleideten Rohrnetz kontinuierlich nach Kolonnenapparaten, in denen sie durch entgegenströmenden Dampf entbromt wird. Die aus den Kolonnen abfließende, noch etwas bromhaltige Lauge gelangt in die Kathodenräume, aus denen sie bromfrei und alkalisch abfließt. Ihre Wärme wird in einem Gegenstromapparat zur Anwärmung der nach den Anodenräumen

fließende Rohlauge ausgenutzt. Die Möglichkeit, die erschöpfte Anodenflüssigkeit als Kathodenlauge zu benutzen, beruht darauf, daß das an den Kathoden aus abgeschiedenem Magnesium und Wasser gebildete Magnesiumhydroxyd in konzentrierter Chlormagnesiumlauge löslich ist. Allerdings überziehen sich die Kathodenflächen doch allmählich mit Magnesiumhydroxyd, das ab und zu, da sonst der Widerstand in den Bädern zu hoch wird, durch Salzsäure abgewaschen werden muß. Für das Abtreiben des Broms in den Kolonnenapparaten wird Retourdampf der Maschine verwendet, die die Dynamo treibt, so daß für die ganze Fabrikation nicht mehr Wärme aufgewendet wird, als zur Erzeugung der Elektrizität nötig ist.

Obwohl der Prozeß ohne Diaphragmen durchführbar ist, weil an der Kathode keine unterbromige Säure oder deren Salze entstehen, sondern nur eine Rückbildung von Bromwasserstoff bezw. Bromid stattfindet, hat es sich doch praktischer erwiesen, mit Diaphragmen zu arbeiten.

Fig. 188 bis 190 zeigen Gestalt und Bau eines einzelnen Bades, von denen gegen 50 aufgestellt sind und von denen 40 bis 45 Stück,

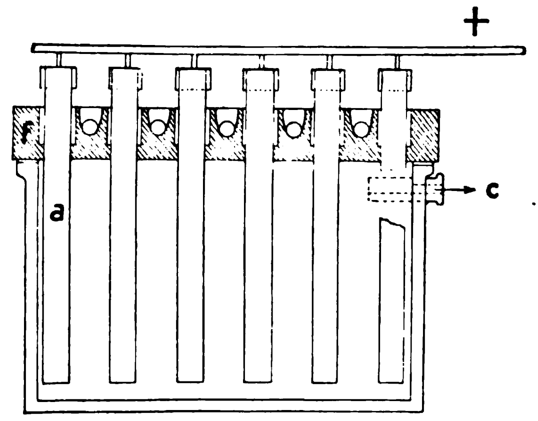


Fig. 189. Zelle zur Elektrolyse von Bromiden nach Wünsche.

hintereinander geschaltet, gleichzeitig betrieben werden. Der Zu- und Abfluß des Elektrolyten geschieht für jeden Apparat getrennt aus und nach gemeinschaftlichen Rohrnetzen in kontinuierlichem, durch besondere Vorrichtungen der jeweiligen Ampèrezahl angepaßtem Strome. Bei den Vorrichtungen für gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeitsmengen auf die einzelnen Apparate ist darauf Bedacht genommen, daß die durch die Flüssigkeitsstrahlen herbeigeführten Neben- und Erdschlüsse tunlichst unschädlich gemacht werden. Ein Kasten aus Zement (500 mm breit, 600 mm lang, 320 mm tief) trägt auf seinem eben geschliffenen Rande luftdicht einen aus Zementguß in fünf Teilen angefertigten Deckel f. Die überall luftdicht abgeschlossenen Kästen bilden die Anodenräume. Sie stehen durch einen 2 cm unterhalb des Randes befindlichen Ueberlauf- und Rohrstutzen c mit dem nach den Kolonnen führenden Rohrnetze in Verbindung. Der Zulauf der Lauge geschieht durch das Rohr b, welches durch den Deckel bis nahe an den Boden geführt ist.

Den Kathodenraum bilden 30 poröse Tonzellen g von 70 mm lichter Weite und 320 mm Höhe, welche mit ihrem oberen Rande zu je sechs in einer Reihe in die fünf Abschnitte des Deckels eingegossen sind.

Als Anoden a dienen 39 Kohlenrundstäbe von 35 mm Durchmesser und 420 mm Länge. Dieselben sind wie in den Figuren ersichtlich angeordnet, im Deckel mit Gips vergossen und untereinander leitend verbunden. Als Kathoden dienen 30 Kohlenröhren k von 50 mm äußerem Durchmesser und 450 mm Länge. Sie sind an ihrem oberen Ende mit einem Konus aus einer Zementmasse umgossen, vermittels dessen sie in entsprechenden Höhlungen des Kastendeckels ruhen und in die Tonzellen hineinragen. Die eigentümliche Aufhängung der Kathoden im Verlaufe einer jedes der fünf Deckelsegmente durchziehenden Rinne, ferner die einseitliche Durchbohrung der Kohlenröhre und des

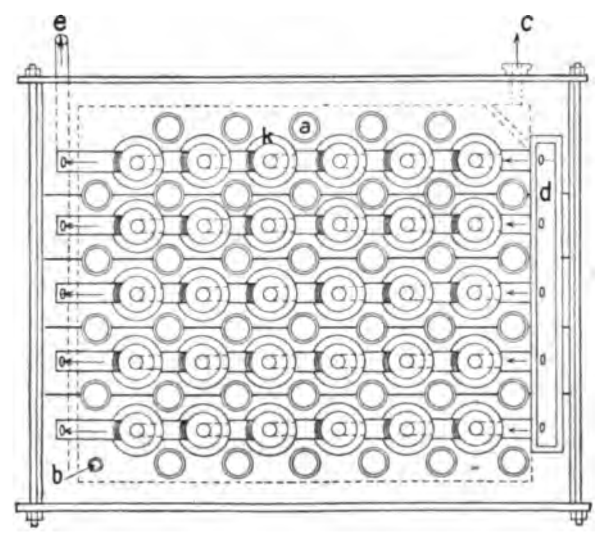


Fig. 190. Zelle zur Elektrolyse von Bromiden nach Wünsche.

Aufhängekonus in der Höhe dieser Rinne und die Aussparung im gegenüberliegenden Teile des Konus bewirkt, daß die Lauge, welche die fünf Rinnen des Deckels durchströmt, gezwungen wird, innerhalb des Kohlerohres in die Tonzellen unten einzutreten, an der äußeren Zylinderfläche der Kohle entlang aufzusteigen und durch die erwähnte Aussparung und den angrenzenden Rinnenteil in die nächste Zelle zu treten. Die fünf Rinnen werden von dem Troge d aus durch in gleicher Höhe angebrachte Oeffnungen gespeist. Die Lauge durchströmt der Reihe nach die sechs Zellen jedes Kastensegments und tritt schließlich in das horizontale, auf tieferem Niveau im Deckel befindliche Abflußrohr e, welches durch das Rohrnetz nach dem Anwärmeapparat führt. Der Auftrieb des Wasserstoffs an der äußeren Mantelfläche der Kohlen bewirkt, daß die Strömung der sehr großen Laugenmengen (ca. 4 cbm in 24 Stunden durch die Zellen jedes Kastens und ungefähr ebensoviel durch den Anodenraum) mit sehr geringem Gefällverlust vor sich geht.

Trotz der lebhaften Strömung setzten sich, wie erwähnt, schließlich

doch Ueberzüge von Magnesiumhydroxyd und harte Krusten von Magnesiumoxychlorid an den Kathoden fest, wodurch auch die Tragkonus in ihren Höhlungen festwuchsen und bei der gelegentlichen Reinigung der Zellen schwer herauszunehmen waren. Deshalb wurden die Kohlekathoden später durch Kupferblech ersetzt und in die Tonzellen eine Scheidewand aus einem dünnen Holzbrett gesetzt. Letzteres geschah, um der durchfließenden Lauge die ab- und aufsteigende Richtung vorzuschreiben.

Jedes der Bäder arbeitete mit 150 A. bei 3,4 Volt; die Polarisation betrug 1,7 Volt. Die Stromdichte an den Elektroden — die wirksamen Anoden- und Kathodenoberflächen waren gleich groß — betrug 115 A./qm, der Widerstand jedes Kastens 0,011 Ohm.

Von 44 Bädern wurden in 24 Stunden etwas über 300 kg Rohbrom erzeugt; die Stromausbeute betrug 68 bis 70 % der theoretischen Ampèreleistung. Diese Zahl bezieht sich auf das rektifizierte, chlorfreie Brom, so daß die wirkliche Stromausbeute etwas höher ist.

Erwähnt sei das Verfahren von Kossuth[1]), welches aus denselben heißen Rohlaugen wie das vorige Verfahren das Brom ausscheidet in diaphragmenlosen Apparaten mit doppelpoligen Kohleelektroden, wie sie sehr ähnlich von Haas und Oettel für die Herstellung von Bleichlaugen (s. S. 438) verwendet werden. Die Stromausbeute bleibt aber bei dieser Anordnung erheblich hinter der vorerwähnten zurück.

Jod.

Das Jod wird bei der Elektrolyse von Jodidlösungen noch vor dem Brom ausgeschieden; seine Gewinnung ist leichter, da es sich, in Wasser kaum löslich, in fester Form ausscheidet. Die für Bromfabrikation geeigneten Verfahren sind im großen und ganzen auch für die Abscheidung des Jods brauchbar.

Fluor.

Weit zurück reichen die Versuche, aus Fluorverbindungen das Element Fluor abzuscheiden, doch die Eigenschaften desselben, seine große Verwandtschaft zu allen Elementen vereitelten alle derartigen Bemühungen; auch der elektrische Strom wurde zur Hilfe herangezogen. So elektrolysierte Knox Fluorwasserstoffsäure[2]) und erhielt dabei ein Gas, welches er für Fluor hielt, das aber jedenfalls keins war, denn von der großen Affinität zu anderen Elementen war nicht viel zu merken. Bartoli und Papasogli, welche ebenfalls konzentrierte Fluorwasserstoffsäure mit Kohleelektroden der Stromwirkung unterwarfen, haben dabei wohl eine Zerlegung erzielt, doch zog das abgeschiedene Fluor die Anodenkohle sogleich mit in Reaktion [Note[3]) und historischer Teil], so daß sie das Element nicht fassen konnten.

Ebenso ist Fremy[4]) die Elektrolyse von Fluorcalcium gelungen:

[1]) D.R.P. Nr. 103644 von 1897.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **20**, p. 172.
[3]) L'Orosi **11**, p. 397.
[4]) Compt. rend. **40**, p. 965.

Es schied sich dabei an der Kathode Calcium ab, welches an der Luft verbrannte, während an der Anode ein lebhaftes Brausen von entweichendem Fluor wahrzunehmen war.

Das Fluor zu fassen und seine Eigenschaften festzustellen, ist dann Moissan geglückt[1]), indem er in einer U-förmigen Platinröhre bei — 50° eine Lösung von Fluorwasserstoff, welcher, da sie den Strom für sich nicht leitete, Fluorkalium zugesetzt war, elektrolytisch zersetzte. Später hat Moissan mit Vorteil den Platinapparat durch einen solchen aus Kupfer ersetzt, welches sich sehr schnell mit einer schützenden Schicht von Fluorkupfer überzieht. Die U-Röhre des Apparates faßt etwa 300 ccm. Die Platinelektroden wurden in Form von hohlen, offenen Zylindern verwendet. Die Ausbeute betrug bei Verwendung eines Stromes von 50 Volt und 15 A. nach 6 bis 10 Minuten 5 l pro Stunde; ein Strom von 20 A. und 50 Volt ist weniger empfehlenswert[2]).

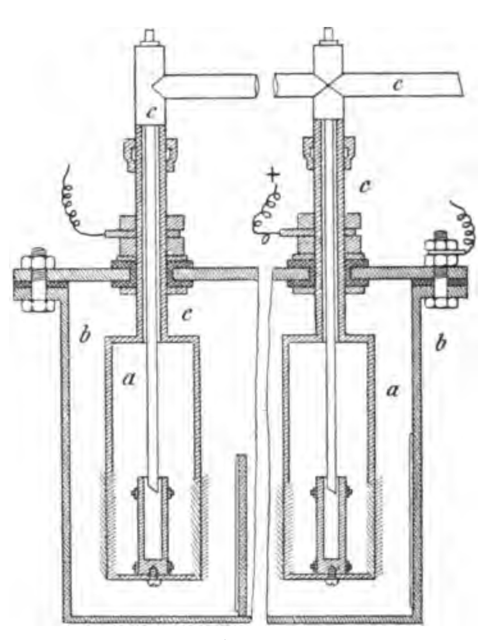


Fig. 191.
Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor.

Fig. 191 zeigt einen Apparat zur Herstellung größerer Mengen von Fluor[3]). Derselbe enthält eine den Anoden- und Kathodenraum trennende Scheidewand aus Metall (z. B. Kupfer), welche unterhalb des Spiegels des Elektrolyten durch Oeffnungen gleichsam zu einem Diaphragma ausgebildet und mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Eine Ausführungsform dieses Apparates ist durch die Anordnung einer beliebigen Anzahl metallischer Anodenzellen a, die keinerlei Isolierungen aufweisen, in einem gemeinsamen als Kathodenzelle dienenden Kasten b gekennzeichnet. Dieser Kasten besitzt Isolierungen aus einem organischen Stoffe (z. B. Gummi). Die Zellen sind mit Röhren c ausgestattet, die zum Ableiten des erzeugten Fluors und Wasserstoffes, sowie zum Ausblasen des Fluors beim Ausschalten des Apparates dienen.

Das Fluor erhielt Moissan so als ein Gas, welches fast alle Körper mit der größten Heftigkeit angreift. In einer beiderseits mit durchsichtigen Flußspatplatten verschlossenen Platinröhre von 0,5 m Länge zeigt es eine sehr deutlich grüngelbe Farbe, welche schwächer als die des Chlors ist und mehr ins Gelbe zieht. Läßt man in diese mit Fluor gefüllte Röhre etwas Wasser einfließen, so entsteht neben Fluorwasserstoff Ozon in solcher Konzentration, daß der Rohrinhalt vorübergehend tief indigoblau gefärbt erscheint.

---

[1]) Compt. rend. **109**, p. 940 u. **110**, p. 276.
[2]) Compt. rend. **128**, p. 1543 (1899).
[3]) D.R.P. Nr. 129825 von 1900. — Société Poulenc Frères & Maurice Meslans in Paris; Biedermanns Jahrb. d. techn. Chem. für 1900.

Fluor verbindet sich direkt mit Kohlenstoff, und zwar zeigen die verschiedenen Modifikationen desselben ein verschiedenes Verhalten: reiner trockener Lampenruß gerät im Fluorstrom sofort ins Glühen, Holzkohle entzündet sich plötzlich nach einiger Zeit, und zwar entweder freiwillig, wenn sie locker, oder nach dem Erwärmen auf 50 bis 100°, wenn sie kompakter ist. Retortenkohle verbindet sich erst bei Rotglut, Graphit aus Gußeisen und von Ceylon schon bei etwas niedrigerer Temperatur, Diamant noch nicht bei Rotglut mit Fluor. Dabei entsteht meist ein Gemisch gasförmiger Fluorverbindungen, wie Tetrafluorkohlenstoff etc.

Durch flüssigen Sauerstoff abgekühltes Fluor greift Glas nicht mehr an; Si, B, C, S, P und Fe werden nicht mehr glühend. Jod wird aus Jodiden nicht mehr durch Fluor verdrängt. Dagegen zersetzt dasselbe noch unter Leuchterscheinungen Benzol und Terpentinöl, sobald deren Temperatur sich über —180° erhebt. Bei ca. —185° geht das Fluor in eine hellgelbe Flüssigkeit über[1]).

Flüssiges Fluor siedet bei —187°; bis —210° abgekühlt, vermindert es sein Volumen um 1/14, ohne aber Neigung zum Festwerden zu zeigen. Fest wird es erst bei —223°, reagiert aber auch bei dieser Temperatur noch und zwar unter Explosion mit flüssigem Wasserstoff. Seine Dichte ist = 1,14. Es zeigte keine Absorptionsstreifen bei der spektroskopischen Untersuchung, ist nicht magnetisch, zeigt eine kleinere Kapazität als flüssiger Sauerstoff und löst sich in allen Verhältnissen in flüssiger Luft und flüssigem Sauerstoff. Beim Verdampfen eines Gemisches von letzterem mit Fluor siedet der Sauerstoff zuerst[2]).

Ozon.

Neben den Hypochloritlösungen wird neuerdings auch Ozon in steigendem Maße zum Bleichen und Sterilisieren verwendet; das bereits 1886 von Hermite vorgeschlagene Verfahren[3]) zum Bleichen vegetabilischer und animalischer Stoffe, welches in einem Bade von Alkalihydrat- oder Sulfat mit Platin- oder Kohleanoden und Quecksilberkathoden Ozon und Wasserstoff erzeugen sollte, welche dann in stat. nasc. auf Gewebe aller Art bleichend wirken sollten, hat sich wohl nie bewährt. Die heute üblichen Verfahren sehen auch von der Ozonerzeugung auf elektrolytischem — und ebenso auf chemischem — Wege ab und erzeugen das Ozon allein durch Einwirkung der dunklen Entladung auf Luft oder Sauerstoff, die trocken und staubfrei sein müssen. Ströme niedriger Spannung erzeugen kein Ozon; erst von einer gewissen Spannung ab, deren absoluter Wert von der Gestalt des Ozonisators abhängt, beginnt die Ozonbildung und steigt von da ab beschleunigt mit wachsender Spannung. Von einer bestimmten Spannung an, die von dem Apparat abhängt, wird die Leistung desselben proportional dem Quadrat der Spannung (Chassy)[4]). Man bedarf also hochgespannter Ströme und verwendet deshalb Sekundärströme, wie sie der Ruhmkorff z. B. liefert. Als Betriebsstrom wird meist Wechselstrom verwendet, seltener unterbrochener Gleichstrom; so benutzt das Siemenssche Verfahren[5]) zur raschen und regelmäßigen Unterbrechung des Gleichstroms einen rotierenden Kommutator, welcher entweder auf die Achse des den primären Strom liefernden Dynamos direkt auf-

[1]) Moissan u. Dewar, Compt. rend. **124**, p. 1202, **125**, p. 505 u. **126**, p. 641.

[2]) Daselbst **128**, p. 1543 (1899).

[3]) D.R.P. Nr. 39390.

[4]) Chassy, Compt. rend. **133**, p. 789 u. **134**, p. 1298; Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 55 u. 710; A. Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 3849 (1901); Alex. d'Hemptinne, Bull. soc. roy. Belgique 1901, p. 612; Chem. Zentralbl. 1902, I, p. 391; C. Frenzel, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 487 (1903).

[5]) Fröhlich, Elektrot. Zeitschr. 1891, p. 340.

gesetzt ist oder von einem kleinen Elektromotor bewegt wird. In diesem Falle wächst der Widerstand der Selbstinduktion so, daß man bedeutend höhere Spannungen im primären Stromkreise anwenden kann, was die Benutzung großer Ozonapparate ermöglicht.

Die Apparate zur Ozondarstellung, die „Ozonisatoren", haben entweder eine oder zwei dielektrische Schichten; das Dielektrikum besteht meistens aus Glas, doch steht nichts entgegen, auch andere Nichtleiter anzuwenden.

Läßt man dunkle Entladungen durch Sauerstoff fließen, so geht die Umwandlung desselben in Ozon zuerst schnell, dann immer langsamer von statten, bis zu einem Gleichgewicht, bei dem das Ozon ebenso schnell zersetzt wie gebildet wird. Das Maximum der Ozonmenge ist unabhängig von der Stromstärke, so daß bei genügend langer Einwirkungsdauer der Glimmentladung ein schwacher Strom dasselbe Resultat hervorbringen kann wie ein starker. Folgende Tabelle von Chassy, die für verschiedene Stromintensitäten Gültigkeit hat, zeigt An- und Absteigen des Ozongehalts mit der Dauer der Einwirkung; als Zeiteinheit ist diejenige Zeit gewählt, die nötig ist, um 1 bis 2% des Sauerstoffs in Ozon bei der betreffenden Stromstärke zu verwandeln.

Dauer	Gebildetes O^3	Zunahme pro Zeiteinheit	Dauer	Gebildetes O^3	Zunahme pro Zeiteinheit
1	5	4,1	10	31,5	1,5
2	9,1	3,6	12	34,5	1,45
3	12,7	3,4	14	37,4	1,1
4	16,1	3,1	20	44	0,625
5	19,2	3,0	36	54	0,44
6	22,2	2,8	60	64,5	0,36
7	25	1,8	90	70,5	0,2
8	27,2	2,1	120	73	0,08

Zwecks besserer Energieausbeute wird der prozentische Ozongehalt der Luft für Bleicherei und andere Zwecke möglichst niedrig gehalten.

Was den Betrieb der Ozonapparate betrifft[1]), so bildet eine der größten Schwierigkeiten das zwischen den Elektroden hier und da zu beobachtende Auftreten von Lichtbögen, das seinen Grund in mangelhafter Konstruktion der Apparate, sowie in zu hoch gesteigerter Spannung oder ungenügender Kühlung haben kann. Sowie aber ein Lichtbogen einsetzt, wird bei seinem vergleichsweise stark herabgesetzten Widerstande fast die gesamte Entladungsenergie aller parallel geschalteten Ozonisatoren auf einen sehr beschränkten Raum konzentriert, das Dielektrikum wird durchbrochen, und die Elektroden werden teilweise zerstört. Daneben tritt eine ruckweise Abbremsung der Wechselstromgeneratoren ein, die gefährliche Stöße zur Folge hat. Die Konstrukteure schützen sich gegen diese Zufälle durch verschiedene Mittel. Die einen bieten jeder plötzlich auftretenden Ueberspannung einen Ausweg außerhalb des Apparates in Gestalt einer künstlich den

[1]) P. Askenasy, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 788.

Elektroden des Ozonisators parallel geschalteten Funkenstrecke („Dephlegmator")[1]). Andere bringen einen zwischen rotierenden Elektroden aufgetretenen Lichtbogen durch intermittierende Vergrößerung der Elektrodendistanz zum Abreißen oder blasen ihn durch heftige Luftbewegung aus[2]). Rasche Luftströmung, die zur Kühlung der Elektrodenflächen und zur Erhöhung der Ausbeute an sich notwendig ist (s. Ladenburg l. c.), erschwert von vornherein die lokalisierte Funkenbildung. Am rationellsten scheint es zu sein, die Entladeflächen der Elektroden möglichst groß, das Dielektrikum so dünn und die Spannung so niedrig wie möglich zu wählen; je größer die Elektrodenoberfläche, umsomehr kann ihre Entfernung, unbeschadet der Ausbeute, gesteigert und da-

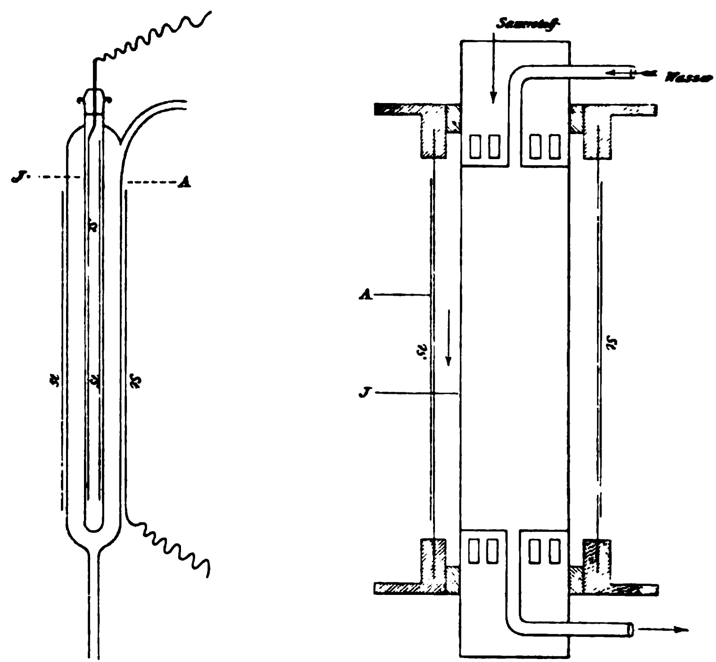


Fig. 192. Ozonröhre von Siemens. Fig. 193. Ozonapparat von Siemens.

mit die Gefahr des Durchschlagens vermindert werden; die Grenze wird durch die Kosten der Apparatur gezogen.

Nach Untersuchungen von Schmidt und Wiedemann[3]) sind bei der Bildung von Ozon regelmäßige Schwingungen von bestimmter Periode wirksamer als unregelmäßige.

Von der sehr großen Zahl von bekannt gewordenen Ozonisatorkonstruktionen können nur einige wenige hier Besprechung finden, die indessen über das Prinzip der Bauart und des Betriebes genügende Aufklärung geben dürften.

Die Fig. 192 und 193 zeigen zunächst schematisch einige einfache

---

[1]) Abraham u. Marmier, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 274 (1900).
[2]) Otto, D.R.P. Nr. 120688.
[3]) Wied. Ann. Phys. Chem. 18, p. 924 (1894).

Ozonröhren, von welcher die erstere den von Werner von Siemens[1]) zuerst zur Ozondarstellung mittels dunkler Entladung verwendeten Apparat darstellt.

Er besteht aus zwei konzentrischen Röhren (Fig 192), von denen die äußere A an der inneren J oben angeschmolzen ist und ein Rohr zum Zuleiten des Sauerstoffs oder der Luft und ein anderes zum Ableiten des ozonisierten Gases besitzt. Die enge Röhre ist innen, die weite außen mit Stanniol St belegt, und die Belegungen sind mit je einem Pole des Induktionsapparates verbunden.

Bei einer neueren Konstruktion ist über das innere Metallrohr J (Fig. 193) die dielektrische Schicht aus Glas mit der äußeren Belegung A gestülpt. Im Metallrohre zirkuliert Kühlwasser; der zu ozonisierende Sauerstoff strömt durch Oeffnungen in den zwischen Metallröhre und Dielektrikum befindlichen Raum. Mehrere solcher Röhren sind gewöhnlich zu einem sogen. „Rohrgitter" vereinigt. Bei größeren Apparaten besteht das Dielektrikum aus einzelnen Teilen, welche um das Metallrohr herum angebracht sind. Jeder einzelne Teil hat seine besondere Belegung, die in einfacher oder in Kaskadenschaltung miteinander verbunden werden können; im letzteren Falle kann man die inneren Metallröhren ohne Schaden zur Erde ableiten.

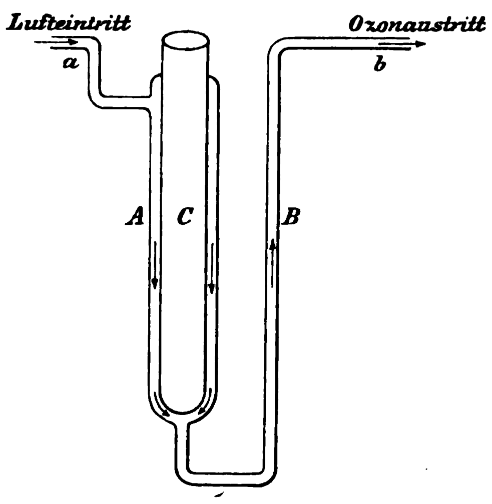


Fig. 194. Ozonisator.

Die Ozonglimmerröhre von Siemens[2]) besteht im wesentlichen aus einem mit Glimmer überzogenen Metallrohre, über welches ein aus Glimmer zusammengesetztes und außen mit einem Metallbelag versehenes Rohr gestülpt werden kann; zwischen beiden Röhren wird die zu ozonisierende Luft hindurchgeführt, wobei das Metallrohr und der äußere Metallbelag an die Stromquelle gelegt werden. Der Apparat verbraucht die geringste elektrische Energie, verlangt aber einen konstant gehenden Motor. Er kann übrigens leicht auseinander genommen und wieder zusammengesetzt werden.

Ein anderer Ozonisator neuerer Konstruktion von Siemens besitzt gar keine Metallbelegungen, sondern verwendet statt dieser Brunnenwasser. Beistehende Abbildung (Fig. 194) zeigt eine Ozonröhre, wie sie zu fünf oder mehreren den Apparat zusammensetzen. Es ist ein U-Rohr A B aus Glas, in dessen Schenkel A ein unten geschlossenes Glasrohr C eingeschmolzen ist. Die Endungen a und b sämtlicher U-Rohre enden in je ein gemeinsames Rohr, durch das die

[1]) Ann. Chim. Phys. 1857.
[2]) Elektrot. Zeitschr. 1891, p. 340.

zu ozonisierende Luft oder Sauerstoff ein- bezw. die ozonisierte Luft oder Sauerstoff austreten. Dieses Röhrensystem steht in einer Wanne, die mit Brunnenwasser gefüllt ist, in welches der eine Poldraht des Ruhmkorff eingetaucht ist. Ebenso ist Zylinder C bis einige Zentimeter vom Rande mit Brunnenwasser beschickt und hier der andere Poldraht des Induktors eingesenkt. Der Apparat verlangt, um gute Wirkung zu zeitigen, eine Spannung von 13000 Volt und eine große Unterbrechungszahl, wenigstens 200 bis 300 Unterbrechungen in der Sekunde. Leitet man Luft hindurch, so liefert jede Röhre per Stunde 0,3 g Ozon; bei der Anwendung von Sauerstoff wird das zwei- bis dreifache Quantum an Ozon erhalten.

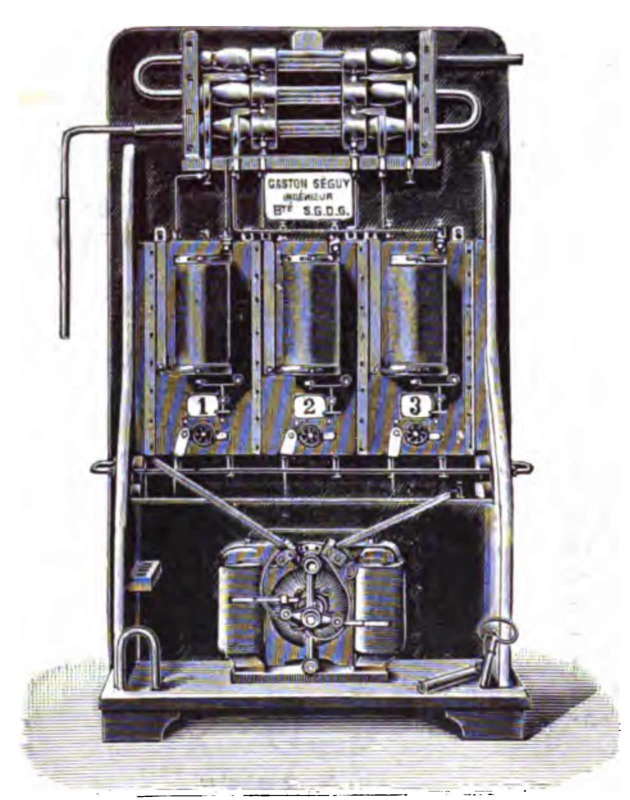


Fig. 195. Ozonisierapparat von Séguy.

Wirksam und kompendiös zugleich ist der Ozonisierapparat von G. Séguy[1]. Derselbe besteht (Fig. 195)[2] aus drei miteinander verbundenen weiten Glasröhren, innerhalb deren sich je sieben gerade, an beiden Seiten offene, innen und außen mit Aluminiumspiralen belegte kleinere Glasröhren befinden. Das Ganze wird von dem zu ozonisierenden Gase durchströmt. Alle inneren Spiralen einer jeden großen Röhre stehen durch einen gemeinsamen Zuleitungsdraht mit dem einen, alle äußeren Spiralen ebenso mit dem anderen Pole einer durch eine Elektrizitätsquelle erregten Induktionsrolle in Verbindung. Der ganze Apparat ist auf einem gemeinschaftlichen Gestelle montiert.

Wesentlich billiger als mit den beschriebenen Apparaten glaubt N. Tesla mit folgender Vorrichtung[3] Ozon erzeugen zu können. Der Apparat ist so eingerichtet, daß er in bereits bestehende Leitungen von Beleuchtungs- oder anderen mit direkten Strömen arbeitenden Anlagen eingeschaltet werden kann. In Fig. 196 und 197[4] bezeichnen

[1] Compt. rend. 1896, I, p. 122 u. 1120.
[2] Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 9.
[3] U.S.A.P. Nr. 568177 von 1896.
[4] Zeitschr. f. Elektroch. 1896, p. 249.

A und B die Anschlüsse an eine solche Leitung, in welche nun ein Elektromotor C eingeschaltet wird. Die Wicklungen der Magnete und des Ankers können dabei in Serie geschaltet werden oder unabhängig voneinander bleiben. Eine derselben oder beide werden dann in den Stromkreis eingeschlossen. In dem vorliegenden Falle sieht man, wie einer der Leitungsanschlüsse so mit einer Polklemme des Motors in

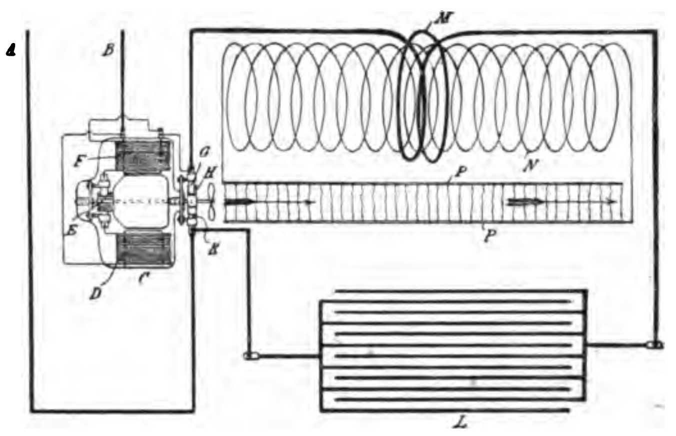


Fig. 196. Ozonisierapparat von Tesla.

Verbindung gebracht ist, daß der Strom zuerst durch eine der Magnetwicklungen D, dann durch die Bürsten und den Kommutator E, und endlich durch die andere Magnetwicklung F zu einer Bürste G gelangt, welche auf einem leitenden Stromregulator H ruht. Dieser besteht aus einem leitenden Zylinder mit isolierenden Sektoren. Der andere Anschluß A ist mit einer Bürste K verbunden, welche ebenfalls auf dem Regulator schleift, so daß der den Motor treibende Strom periodisch unterbrochen wird. Aus diesem Grunde sollen die Eisenkerne des Motors aus Platten zusammengesetzt sein.

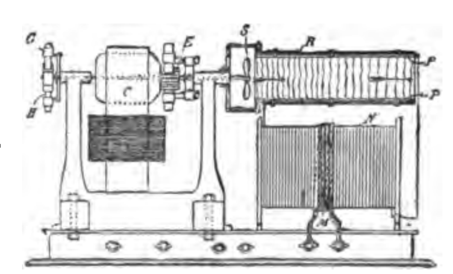


Fig. 197. Ozonisierapparat von Tesla.

Um den Unterbrecher herum stellt man einen Stromkreis mit schwacher Selbstinduktion her, zu welchem der Kondensator L und die Primärleitung M eines Transformators gehören. Der Motorstromkreis besitzt eine verhältnismäßig hohe Selbstinduktion, und sollten zu diesem Zwecke die Wicklungen des Motors nicht ausreichen, so wendet man noch geeignete Ergänzungswicklungen an, damit bei jeder Unterbrechung des Motorschaltungskreises ein Strom von hoher elektromotorischer Kraft erzeugt wird, um den Kondensator zu laden, welcher daher klein und billig sein kann. Letzterer entladet sich in die Leitung, welche durch die Bürsten G K und den Unterbrecher H gebildet wird. Man kann also der Selbstinduktion dieses Stromkreises sowohl wie der Kapazität des Kondensators praktisch jeden gewünschten Wert geben

und damit die Frequenz des Entladungsstromes ganz willkürlich gestalten. Das Potential dieser Entladungsströme hoher Frequenz wird noch gesteigert durch eine in induktiver Beziehung zu der Primärleitung M stehende Sekundärwicklung N. Die Sekundärleitungen werden dann mit zwei isolierten, leitfähigen Platten PP verbunden. Während des Betriebes entstehen zwischen den Platten Ströme von Entladungen, wie sie durch die Wellenlinien in den Figuren angedeutet sind. Wird nun gleichzeitig Luft durch diesen Raum geschickt, so vergrößert sich die Wirksamkeit des Apparates ganz wesentlich, und es werden bedeutende Mengen von Ozon gebildet. Um dieses zu gewinnen, werden die Platten PP in ein geeignetes Gehäuse R eingesetzt,

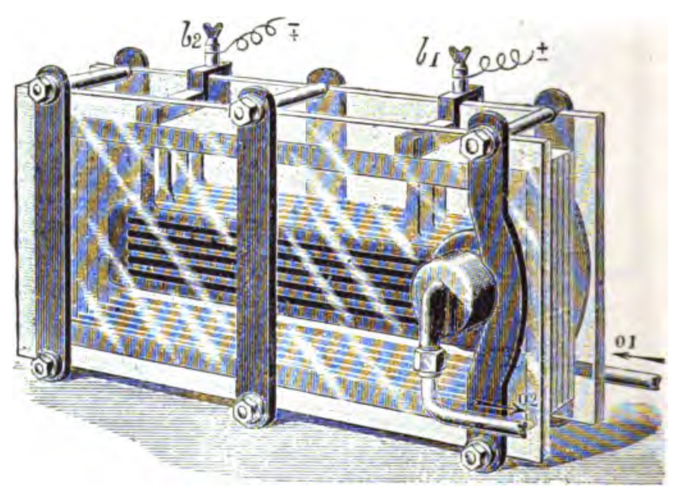


Fig. 198. Ozonisator von Otto.

durch welches der Luftstrom mittels eines Ventilators S hindurchgetrieben wird. Der Energieverbrauch dieses Apparates soll gering sein.

Aehnlichkeit mit Teslas Anordnung weist der Ozonisator von H. Abraham und L. Marmier (Paris) auf[1]). Derselbe besteht aus parallel zueinander liegenden Elektroden, die so angeordnet sind, daß auf jede Elektrode ein Zwischenraum und darauf eine dielektrische Platte folgen, dann wieder eine Elektrode u. s. w. Die geradzahligen und ebenso die ungeradzahligen Elektroden sind untereinander verbunden, beide Gruppen aber voneinander isoliert. Das Gas wird den Entladungen in den Zwischenräumen zwischen den Elektroden und den dielektrischen Platten ausgesetzt. Die Elektroden sind hohl und werden durch kaltes Wasser gekühlt. Die elektrische Energie wird durch einen Dynamo oder dergl. mit hoher Spannung erzeugt: ein Stromwender in Verbindung mit einem Transformator sorgt für die weitere Erhöhung der Voltzahl. Die beiden Elektrodenreihen des Ozonisators stehen mit den Polen des Transformators in unmittelbarer Verbindung. Ebenso steht außerdem eine Funkenstrecke außerhalb in unmittelbarer Verbindung mit diesen Polen (vergl. oben).

[1]) D.R.P. Nr. 102628 u. 106711; s. a. U.S.A.P. Nr. 589252.

Eine sehr bedeutende Wirkung erzielt Otto mit seinem Apparate[1]). Derselbe besteht aus einer beliebigen Anzahl von Elementen, deren jedes durch eine leitende Elektrode gebildet wird, die entweder auf eine Glasplatte aufgelegt oder zwischen zwei solchen Platten angeordnet ist. Die Elemente werden durch Rahmen aus isolierendem Material in gleichem Abstande voneinander gehalten und dadurch gleichzeitig gegen Wasser abgedichtet. Aehnlich wie bei den Akkumulatoren sind die geradzahligen Elemente sämtlich miteinander verbunden und ebenso die ungeradzahligen; jede der beiden Serien erhält durch die Leitungsdrähte die Verbindung mit den beiden Polen der

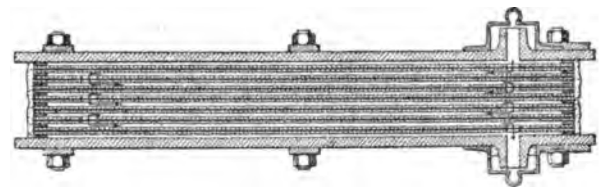


Fig. 199. Ozonisator von Otto.

Stromquelle. Das ganze System wird durch Holzrahmen zusammengehalten. Der Ozonisator liegt in zwei Modellen vor; bei dem einen tritt das zu ozonisierende Gas an der Seite, bei dem anderen in der Mitte ein. Unsere Fig. 198 zeigt eine Ansicht des Ozonisators mit seitlicher Verteilung, Fig. 199 gibt ein Bild von dem Wege, den die Luft bezw. der Sauerstoff in dem Apparate nimmt; das zu ozonisierende Gas tritt bei O_1 (Fig. 198) ein, durcheilt im Sinne der Pfeile die Elemente und tritt ozonisiert bei O_2 aus. Fig. 200 endlich gibt eine Anschauung von dem Modell mit zentraler Verteilung und der Gasströmung in demselben.

Zur Erregung des Ottoschen Apparates dient eine für diesen Zweck besonders konstruierte Wechselstrommaschine nebst Transfor-

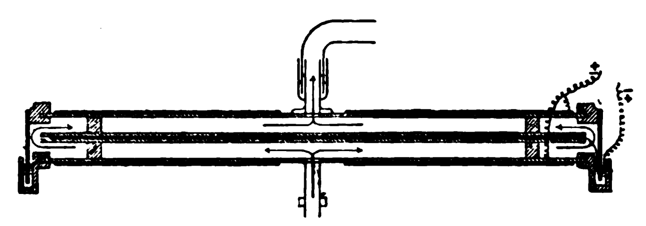


Fig. 200. Ozonisator von Otto.

mator; die geeignetste Spannung ist 6500 Volt, die Stromintensität 0,00146 A. Unter diesen Bedingungen erwärmte sich der Apparat auch bei stundenlangem Betriebe nicht merklich. Je schneller das zu ozonisierende Gas den Apparat durchströmt, umso größer wird die Ausbeute. Otto erhielt mit einem Strome von nur 80 Perioden per Sekunde 3,768 kg Ozon per Pferd und Tag, d. h. 15,04 % der Theorie.

[1]) Ann. Chim. Phys. 18, p. 93 (1898); U.S.A.P. Nr. 599455; D.R.P. Nr. 96400 von 1898.

Neuerdings hat Otto seinen Ozonisator noch verbessert[1]). Fig. 201[2]) zeigt einen Längsschnitt der neuen Anordnung. Innerhalb einer geschlossenen Kammer K, deren metallische Wandung E^1 die eine Elektrode bildet, ist eine mit Stahlblechringen S umkleidete Welle drehbar angeordnet. Diese Stahlblechringe, welche die andere Elektrode E^2 bilden, sind bei M messerartig abgeschrägt, werden durch Verschraubungen V auf der Welle festgehalten und bilden so mit ihr einen starren zylinderförmigen Körper. In diesen sind wie der Querschnitt (Fig. 202) zeigt, bei RR zwei tiefe, etwas schraubenförmig gewundene Rinnen eingeschnitten. Die Kammer K selbst ist bei aa der Länge nach aufgeschnitten und wird hier durch ein geeignetes Isolationsmittel wie Glas gegen die Atmosphäre abgeschlossen. Der Apparat funktioniert folgendermaßen: Die bei B in die Kammer einströmende und bei A ausströmende Luft wird durch die rasch rotierende innere Elektrode E^2 dauernd innig gemischt und in fortwährender rascher Strömung gehalten, was im Interesse der Ausbeute von großer Wichtigkeit ist. Wenn nun zwischen den Elektroden irgendwo ein Lichtbogen

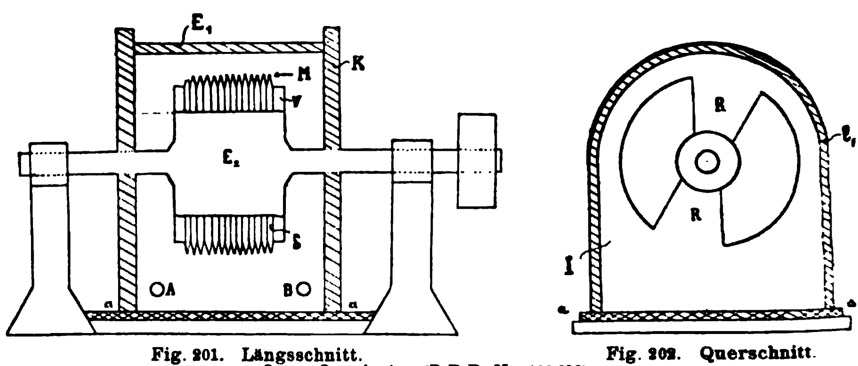


Fig. 201. Längsschnitt. Fig. 202. Querschnitt.
Ottos Ozonisator (D.R.P. Nr 120688).

auftreten sollte, so wird er während der Rotation beim Passieren der Stelle J, also in der Nähe der Stelle, an der die metallische Umkleidung der Kammer in den isolierenden Teil aa übergeht, abgerissen oder durch die Luftströmung ausgeblasen. Dadurch werden die Uebelstände der älteren Ottoschen Apparate beseitigt. Die Entfernung der Elektroden beträgt am besten 30 mm; das entspricht für Stahlblechscheiben von $1\frac{1}{2}$ mm Dicke mit zweiseitiger Schrägfläche von 10 mm Breite bei normalem Arbeiten einer Spannung von etwa 25000 Volt. Die Scheiben sind von heftig auftretenden, veilchenblauen Funken umgeben. Die Apparate, von denen gewöhnlich zwei hintereinander geschaltet werden, sollen sich während des Betriebes nicht erwärmen und vortreffliche Ausbeute geben.

Andreoli[3]) arbeitet in folgender Weise: In der Mittellinie eines zu evakuierenden Glasgefäßes (Vakuumröhre, Glühlampenbirne etc.) wird eine stabförmige Elektrode angeordnet, welche auf ihrem Um-

[1]) D.R.P. Nr. 120688 von 1899 als Zus.-P. zu D.R.P. Nr. 96400 u. 106514.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 790 (1901).
[3]) U.S.A.P. Nr. 527326 von 1894.

fange mit zahlreichen gegen die Glaswand gerichteten Spitzen besetzt ist. Die zweite Elektrode wird an der Außenseite der letzteren in Gestalt eines ebenfalls mit Spitzen besetzten Stabes so angeordnet, daß ihre Spitzen dicht an die Glaswand herantreten und gegen die inneren Elektroden weisen. Am zweckmäßigsten besetzt man die innere Elektrode auf dem ganzen Umfange so mit den Spitzen, daß diese ringsum gegen die Glaswand ausstrahlen, und ordnet in diesem Falle die äußere Elektrode, in mehrere Teilelektroden zerlegt, entweder in der Längsrichtung des Gefäßes oder in Schraubenlinien um dasselbe verlaufend an.

Als Stromquelle dient ein Ruhmkorff oder ein Transformator von hoher Frequenz. Wird der Apparat eingeschaltet, so wird das Innere des Gefäßes leuchtend, während an den äußeren Spitzen unter starker Ozonentwicklung Glimmlicht auftritt.

Die innere Elektrode kann auch bei mehr kugelförmigem Gefäße aus einem rundlichen, ringsum mit Spitzen besetzten Körper bestehen, ebenso auch aus einem Bündel mit Spitzen besetzter Drähte oder einem Bündel sägeblattartig geformter Streifen; solche Drähte, Kämme und Sägeblätter können auch als äußere Elektrode verwandt werden.

Siemens & Halske[1]) benutzen zur Zeit zwei Typen, die als Platten- und Röhrenozonapparat bezeichnet werden. Bei den ersteren

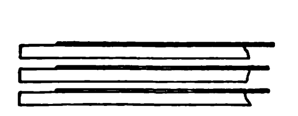


Fig. 203. Siemens Plattenozonisator.

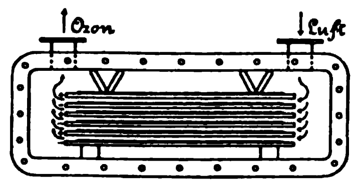


Fig. 204. Plattenozonisator (Siemens & Halske).

ren ist der Entladungsraum durch planparallele Metallplatten abgegrenzt, und zwar ist die obere Platte eine zum Teil mit Stanniol belegte Glasscheibe; die untere, durch dazwischen gelegte Glasstreifen davon isoliert, ist eine ozonresistente Metallplatte. Die Zuführung der vorgetrockneten und vorgekühlten Luft in den Entladungsraum erfolgt entweder in der Längsrichtung der Platten oder zentral durch die untere der beiden Platten. Beide an Hochspannung von 12000 Volt liegende Platten sind gegen die Erde isoliert. Ein Plattenpaar von 1 qm Entladungsfläche erfordert zum Betriebe $^1/_2$ Pferdekraft. Mit einer PS-Stunde liefern die Plattenapparate 20 bis 25 g Ozon, wenn die durchgeleitete Luftmenge so gewählt wird, daß die sogen. sterilisationssichere Ozonkonzentration von 2,5 bis 3 g pro Kubikmeter Luft entsteht.

Der Entladungsraum der Siemensschen Röhrenozonapparate wird dagegen durch konzentrische Metallröhren gebildet, die beide durch Leitungswasser gekühlt werden. Zwischen beide Metallröhren ist ein Dielektrikum in Form eines Glimmerzylinders eingeschoben, der an der Innenseite des äußeren Rohres anliegt. Sieben solcher Röhrenapparate sind zu einem Ozonisator vereinigt. Die einzelnen Röhren sind nach Art der Dampfkesselsiederohre in einem verschlosse-

[1]) Erlwein, Schillings Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1901, Nr. 30 u. 31.

nen Zylinder eingelötet, in dem Kühlwasser für die gemeinsame Kühlung der Röhrenaußenseiten zirkuliert. Die äußeren Röhren liegen durch das zum Kühlen benutzte Leitungswasser an Erde; die inneren Röhren werden ebenfalls durch durchfließendes Leitungswasser gekühlt, das ihnen mittels der sogen. Kippapparate K^1 und K^2, zweier auf isolierter Stange befestigter, auf einer Schneide abwechselnd umkippender Becher stets isoliert gegen die Erde zu- und abgeführt wird. Diese mit doppelter Wasserkühlung arbeitenden Röhrenapparate geben ebenfalls 20 bis 25 g Ozon pro Pferdekraftstunde bei einer Ozonkonzentration von 3 g im Kubikmeter Luft.

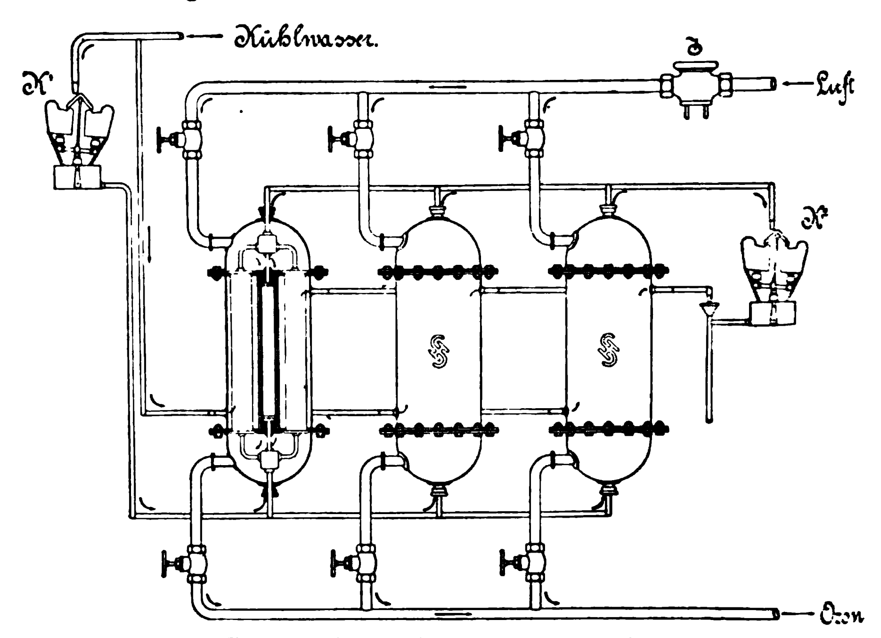


Fig. 205. Röhrenozonisator (Siemens & Halske).

Schließlich sei noch erwähnt, daß nach D'Arsonval[1]) auch durch Einwirkung von Wechselströmen auf flüssigen Sauerstoff Ozon erzeugt wird.

Alle diese Methoden liefern nun kein reines Ozon, sondern ein ozonhaltiges Gas, indem nur ca. 5% des Sauerstoffes ozonisiert werden.

Nichtsdestoweniger wirkt dieser ozonisierte Sauerstoff sehr kräftig und wird daher bereits vielfach in verschiedenen Industrien angewendet und in noch mehreren wird seine Verwertung angestrebt.

Es ist ja eine längst bekannte Tatsache, daß ozonisierter Sauerstoff ein kräftiges oxydierendes Agens ist, welches demnach überall da eine Wirkung wird entfalten können, wo eine solche durch Oxydationsvorgänge sich erzielen läßt. In großem Maßstabe wird Ozon bisher verwendet zur Reinigung von Wasser und von Brauereigefäßen, die durch Wachstum von Schimmelpilzen schlechten Geruch angenommen haben; ferner zum Reinigen und Bleichen von Leinöl und Palmöl, zur Ver-

[1]) Der Elektrotechniker 1894, p. 518.

arbeitung trocknender Oele und geblasener Oele für Schmierzwecke, zur Oxydation des Leinöls in der Linoleumfabrikation und zum Steifen des Linoleums[1]). Olivenöl nimmt ca. 100 % Ozon auf, die Lösung kommt als „Elektron“ in den Handel. Lebertran absorbiert ca. 200 Volum-% Ozon und verliert dadurch unangenehmen Geruch und Geschmack[2]). Fette und Oele, welche kein Oelsäureglyzerid enthalten und kein Jod absorbieren, nehmen auch kein Ozon auf; alle Kampfer binden Ozon für längere Zeit. Die Anwendungen von Ozon zum Bleichen von Garn und zum Reinigen von Zucker sind noch nicht spruchreif.

Interessante und nicht unerhebliche Verwendungen in der chemischen Industrie findet Ozon zur Oxydation von Manganat zu Permanganat[3]), sowie zur Herstellung von Vanillin aus Isoeugenol und zur Fabrikation von Heliotropin. Jährlich sollen von den beiden letztgenannten Produkten mit Ottos Apparat in den Fabriken der Société des Parfums etwa 10000 kg hergestellt werden.

Von Interesse ist noch die folgende Tabelle von Mailfert über die Löslichkeit des Ozons in angesäuertem und in reinem Wasser[4]):

Temperatur	Löslichkeitskoeffizient in angesäuertem Wasser	
30°	0,240	1 l Wasser = 0,7 ccm H^2SO^4
33	0,224	
42,7	0,174	
49	0,156	1 l „ = 0,9 „ „
57	0,096	1 l „ = 0,3 „ „

Temperatur	Gewicht des in 1 l Wasser gelösten Ozons	Gewicht des in 1 l Gasgemisch enthaltenen Ozons	Verhältnis dieser beiden Gewichte des Ozons oder Löslichkeitskoeffizienten des Ozons
	mg	mg	
0°	39,4	61,5	0,641
6	34,3	61,0	0,502
11,8	29,9	59,6	0,500
13	28,0	58,1	0,482
15	25,9	56,8	0,456
19	21,0	55,2	0,381
27	13,9	51,4	0,270
32	7,7	39,5	0,195
40	4,2	37,6	0,112
47	2,4	31,2	0,077
55	0,6	19,2	0,031
60	0,0	12,3	0,000

1) W. J. Engledue, Journ. Soc. chem. Ind. 17, p. 1101.
2) W. Stelzer, Pharm. Zentralhalle 38, p. 453.
3) Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., D.R.P. Nr. 118232 von 1900.
4) L'Electricien 208, p. 412 (1894).

Wasser.

Es sind eine Reihe von Versuchen im kleinen und im großen gemacht worden, um unreines Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes zu reinigen. Die Versuche erstrecken sich auf Gebrauchswasser und auf Abwässer.

Die Reinigung von Gebrauchswasser stellt sich die Aufgabe, ein durch organische Bestandteile, Mikroorganismen und dergl. zum Genusse untaugliches Wasser durch elektrolytische Einwirkung gebrauchsfähig zu machen. Um dieses Ziel zu erreichen, bewirkt man in dem unreinen Wasser durch den elektrischen Strom die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, die vermöge ihres großen oxydierenden Einflusses die organischen Substanzen, Mikroorganismen etc. zerstören. Es läßt sich das nach Untersuchungen von Oppermann[1]) soweit erreichen, daß auf chemischem Wege mittels Kaliumpermanganat keine organische Substanz im elektrolysierten Wasser mehr nachzuweisen ist, und daß auch auf bakteriologischem Wege mittels Gelatineplattenkultur keine Keime von Mikroorganismen mehr aufzufinden sind.

Im unreinen Wasser etwa vorhandenes Ammoniak und salpetrige Säure werden bei der Elektrolyse ebenfalls oxydiert.

Es handelt sich also bei dieser Wasserreinigung um Oxydationswirkungen, und es muß vor allem danach gestrebt werden, möglichst große Mengen der oxydierenden Agentien in das Wasser zu bringen.

Von diesen Gesichtspunkten aus hat man während der Elektrolyse in das Wasser Sauerstoff geleitet, von der Ansicht ausgehend, daß dadurch die Ozonmengen vergrößert werden müßten, was freilich wohl kaum der Fall sein dürfte.

Anderseits hat man, um dadurch keinen Ozonverlust herbeizuführen, den an der Kathode entwickelten Wasserstoff aufgefangen und fortgeleitet.

Wenn aber auch die Elektrolyse des Wassers in gewünschter Weise verlaufen ist, so ist das Wasser darum noch nicht zum Genusse geeignet. Die in demselben gelösten Gase erteilen ihm einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch und so widerlichen Geschmack, daß der Genuß des elektrolysierten Wassers brechenerregend wirkt. Es muß der ersten Reinigung noch eine zweite folgen, welche die gerügten Uebelstände beseitigt. Für diese Nachbehandlung des oxydierten Wassers wählt Oppermann[2]) eine nochmalige Elektrolyse desselben unter Anwendung von Aluminiumelektroden, welche den Zerfall von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bewerkstelligen und durch Bildung von Aluminiumhydroxyd noch zu einer mechanischen Reinigung Veranlassung geben.

Daß die Technik von diesem Verfahren Gebrauch gemacht hätte, ist nicht bekannt geworden.

Ungleich wichtiger, ja von hervorragender Bedeutung ist die **Wasserreinigung mittels Ozon.** Ueber die in der Versuchsfabrik in Martinikenfelde bei Berlin von Dr. Erlwein und Dr. Th. Weyl seit

[1]) Oppermann, Elektrotechn. Zeitschr. 1894, p. 98.
[2]) D.R.P. Nr. 76858.

längerer Zeit gewonnenen Resultate berichtet Erlwein ausführlich in Schillings J. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1901, Nr. 30/31. Das Wasser wurde aus einem Teile der Spree entnommen, der durch seine örtliche Lage möglichst ungünstig für die Versuche war; es ent-

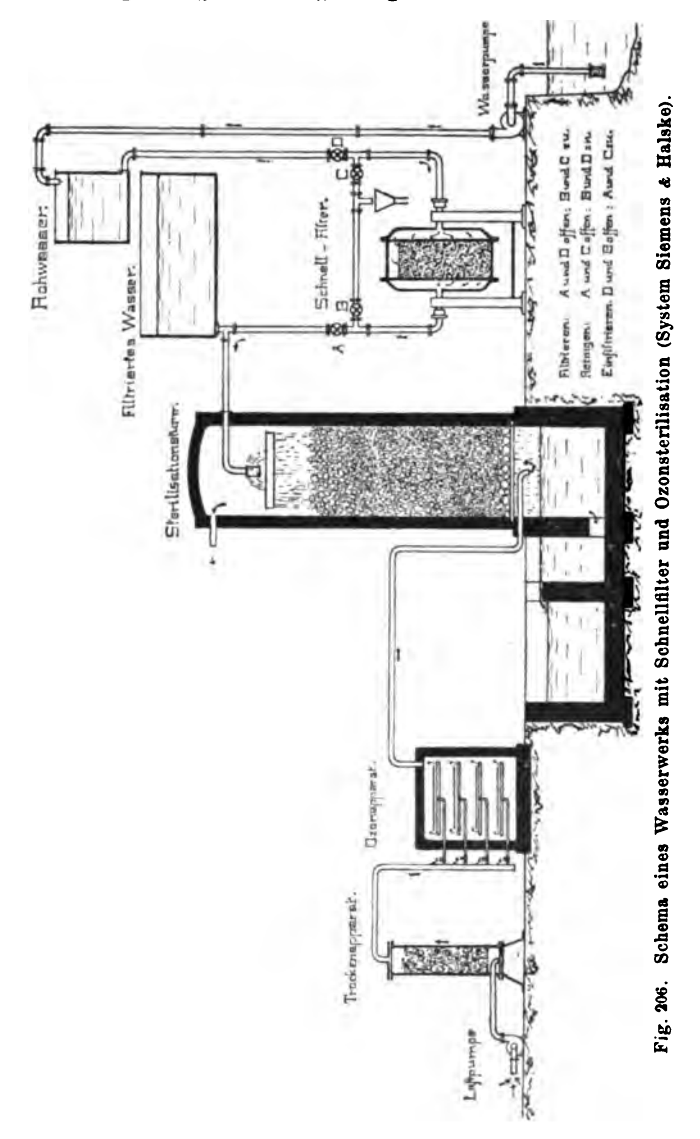


Fig. 206. Schema eines Wasserwerks mit Schnellfilter und Ozonsterilisation (System Siemens & Halske).

hielt im Kubikzentimeter 100000 bis 600000 Keime. Es passierte zunächst ein Sand-Schnellfilter (Patent Kröhnke) und gelangte dann auf einen mit kleinem Kies gefüllten Turm, in welchem es, durch Brausen verteilt, herniederrieselte und dem von unten aufsteigenden Ozonstrome entgegenfloß. Beim Austritt aus dem Turm ist das Wasser meistens gänzlich steril, mindestens aber ist eine Reduktion der Keime auf 2 bis 9 im Kubikzentimeter eingetreten, während die im Wasserbetriebe

praktisch zulässige Grenze 100 Keime im Kubikzentimeter beträgt. Der Oxydationsgrad des Versuchswassers, im Mittel 3,76 auf Sauerstoff oder 14,9 auf Permanganat berechnet, wurde durch die Ozonbehandlung im Mittel um rund 18% vermindert; der Luftgehalt des Wassers erfuhr eine Zunahme von 10 bis 12%, der Sauerstoffgehalt eine solche von 36 bis 39%. Das Wasser enthält weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd, ist geruch- und geschmacklos. Der Verbrauch an Ozon beträgt 2 g für das Kubikmeter sterilisierten Wassers.

Als Ozonapparate dienten Siemenssche Plattenapparate mit 12000 Volt Spannung; ein Plattenpaar von 1 qm Entladungsfläche erfordert zum Betriebe 0,5 PS. Mit einer Pferdekraftstunde liefern die Apparate 20 bis 25 g Ozon, wenn die durchgeleitete Luftmenge so gewählt ist, daß die sog. sterilisationssichere Ozonkonzentration von 2,5 bis 3 g pro Kubikmeter Luft entsteht.

Die Betriebskosten berechnet Erlwein bei einer Anlage von 120 bis 150 cbm stündlicher Leistung und einem Preise von 5 Pfg. für die Pferdekraftstunde zu 1,726 Pfg. Davon entfallen auf Energiekosten 1,086 Pfg., auf Löhne, Reparaturen und Schnellfilterreinigung 0,229 Pfg., auf Verzinsung und Amortisation 0,411 Pfg.

Die sämtlichen Unkosten für 1 cbm sterilisierten Wassers an der Verbrauchsstelle betragen einschließlich Schnellfiltration, Pumpkosten für Türme und Hochdruckleitung mit Amortisation und Verzinsung einschließlich des städtischen Rohrnetzes 5,031 Pfg. Die Kosten einer Anlage für 150 cbm stündliche Leistung ausschließlich städtischen Rohrnetzes betragen 135000 Mk., wovon 60000 Mk. auf Gebäude, Schnellfilteranlage und die Pumpen für das Hochdrucknetz entfallen.

Ozonwasserreinigungsanlagen nach Siemens & Halske sind für Wiesbaden in Schierstein a. Rh. und in Paderborn eingerichtet worden und bewähren sich bis jetzt sehr gut[1]).

In mehreren Städten Hollands[2]) ist zur Reinigung des Trinkwassers das Verfahren von Vosmaer-Lebret eingeführt; die Ozonisierung der getrockneten Luft erfolgt nach demselben in Metallröhren durch Spannungen von 10000 Volt ohne Anwendung von Glas oder einem ähnlichen Dielektrikum und unter Vermeidung von Funken- und Flammenbogenentladungen. Der Ozongehalt der durchgesaugten Luft beträgt 3,5 bis 5 mg im Liter. Das mit dieser behandelte, zum Teil sehr schlechte Wasser verliert 17 bis 89% seines Gehaltes an organischer Substanz; 27 bis 56% der untersuchten Proben erwiesen sich als steril, die übrigen enthielten höchstens 5 Keime in 1 ccm; der Mittelwert war 1 Keim im Kubikzentimeter, während das ungereinigte Wasser 200 bis 20000 Keime im Kubikzentimeter enthielt. Die Kosten der Ozonisierung betragen, abgesehen von den Anlagekosten, 1/4 bis 1/2 Pfg. für 1 cbm.

Weniger geglückt sind bisher die Bestrebungen, durch elektrolytische Reaktionen eine **Reinigung von Abwässern** ökonomisch und sicher zu erzielen.

Webster war wohl der erste, der derartige Versuche im großen Stile ausführte. Sein Verfahren bestand in einer Elektrolyse des

---

[1]) Proskauer u. Schüder, Zeitschr. f. Hygien. **42**, p. 293 (1903).
[2]) J. H. van t'Hoff, Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 504 (1902).

Wassers zwischen Eisenelektroden; mannigfache Veränderungen erlitten die in dem Wasser vorhandenen Stoffe dabei wohl, doch bestand die Hauptwirkung in der Bildung von Eisenhydroxyd, welches alle suspendierten Stoffe niederschlug. Das Verfahren wurde in Salford bei Manchester probiert. Die Electrical Purification Association[1]) baute einen Kanal von 25 m Länge für 13 000 l pro Stunde, in den man 364 Eisenplatten von je 2 Ztr. Gewicht einsetzte und abwechselnd mit den Polen einer Dynamomaschine zu 50 Volt und 50 A. verband; die 34 Tonnen Eisen verloren in einigen Monaten über 1 Ztr. an Gewicht, so daß Salford jährlich über 700 Tonnen Eisen zur Reinigung der Abwässer gebraucht haben würde.

Das abfließende Wasser war allerdings gut.

Es mag bemerkt werden, daß die elektrische Behandlung die Zahl der Mikroorganismenkeime verringert, wenigstens wenn stärkere Ströme und große Platten verwandt werden; nach 48 Stunden sind die Keime aber wieder höchst munter, so daß die Wirkung keine nachhaltige ist. Ein Zusatz von Kochsalz, das zur Chlorentwicklung führt, ist in dieser Beziehung von gutem Erfolge.

Auf dieser Basis, der elektrolytischen Chlorentwicklung, beruht auch die Mehrzahl der Abwasserreinigungsvorschläge.

Großes Aufsehen hat das Verfahren von Hermite erregt und zu vielen Versuchen im großen Veranlassung gegeben, um durch elektrolytisch zersetztes Meerwasser bezw. — wo das nicht zu haben ist — durch elektrische Behandlung einer Lösung von Kochsalz und Chlor-

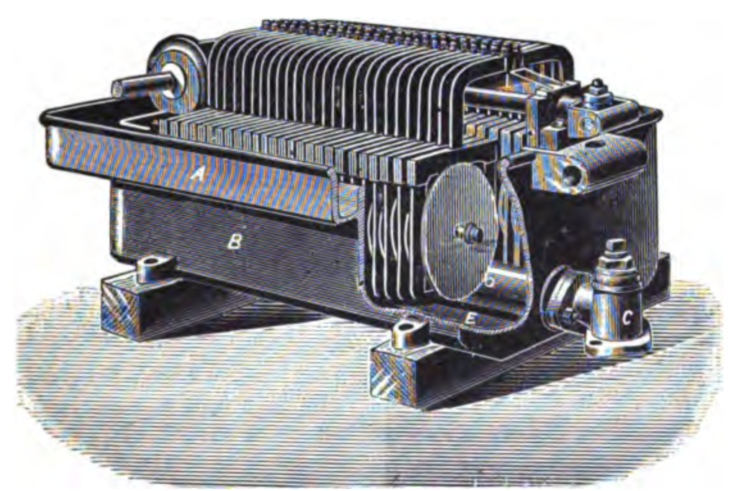


Fig. 207. Apparat zur Herstellung von „Hermitin".

magnesium Abwässer aller Art, Fäkalien etc. zu desinfizieren bezw. zu zerstören. Die Darstellung des „Hermitins", wie die elektrolysierte Lösung genannt wird, ist sehr einfach. Unsere Abbildung Fig. 207 zeigt ein tragbares Modell, welches in der Stunde 250 g Chlor herstellen kann. Die zur Zersetzung des Seewassers benutzte Wanne enthält zwei Wellen, welche eine Reihe von Zinkscheiben tragen und

[1]) Fermi, Zeitschr. angew. Chem. 1891, p. 681.

durch zwei Schrauben ohne Ende in Bewegung gesetzt werden. Zwischen jeder dieser Scheiben liegen vier Glasstangen, welche mit einem Platingewebe bedeckt sind[1]). Das Meerwasserbad und die Scheiben sind mit dem positiven Pole der Dynamomaschine, die Zinkscheiben mit dem negativen Pole verbunden. Zwei Reservoire A und B nehmen die Flüssigkeit nach ihrem Durchgange durch den Elektrolyseur auf. Eine Pumpe drängt die Flüssigkeit von neuem von A B nach E zurück, um ihren Chlorgehalt zu erhöhen. Hat die Lauge den gewünschten Chlorgehalt, so stellt man die Elektrolyse ein. Die Dynamomaschine leistet bei 6 Volt Spannung 2500 bis 3000 Ampères.

In dieser Gestalt[2]) dient der Apparat zur Produktion des Desinfektionsmittels, einer Lösung von unterchlorigsauren Salzen, welche wie das Wasser oder Gas in die Wohnungen und zu desinfizierenden Häuser geleitet wird.

Hermite berechnet die Kosten von 1 kg wirksamem Chlor zu 0,40 M. für die Seehäfen und zu 2 M. bei Verwendung von Salzlösung.

Die mit Hermites Verfahren gemachten Versuche haben zu recht verschiedenen Ansichten in Bezug auf den Desinfektionswert des Hermitins geführt. Während z. B. der Pariser Conseil Central d'Hygiène nach in Havre gemachten Versuchen zu einem durchaus abfälligen Urteile gekommen ist[3]), fand Farman auf dem internationalen Kongreß der Elektriker 1895 zu Paris nach in Ipswich in England gemachten Erfahrungen nur Worte des Lobes[4]). Kritische Untersuchungen sind von Roscoe und Lunt anscheinend mit großer Sorgfalt in der Hermite-Anlage zu Worthington, England, ausgeführt worden.

Das elektrisch zersetzte Seewasser ist eine reine farblose Flüssigkeit von schwachem Chlorgeruche und alkalischer Reaktion gegen Lackmus, die bei Zugabe von Säuren Chlor entwickelt.

Die Umsetzungen, welche sich bei der Elektrolyse von Seewasser abspielen, sind zweifellos komplizierter Natur[5]); für den vorliegenden Zweck genügt die Tatsache, daß ein lösliches Hypochlorit als wirksames Agens in der Lösung erzeugt wird, dessen wirksames Chlor durch Titration von 50 bis 100 l des zersetzten Seewassers mit $^1/_{10}$ N-Arsenlösung und Jodstärke als Indikator festgestellt wird.

Auf die einzelnen Versuche von Roscoe und Lunt und die Art ihrer Ausführung kann hier nicht eingegangen werden; die angeführte Literatur[6]) gibt darüber Aufklärung. Aber die Resultate der Untersuchung seien zusammengestellt wiedergegeben:

1. Elektrisch zersetztes Seewasser von $^1/_2$ g Chlor per Liter, welches Hermite zum Gebrauche vorschlägt, ist sehr unbeständig und verliert über 90 % seiner Stärke in 24 Stunden, ist daher als Desinfektionsmittel ganz nutzlos.

2. Eine Dynamomaschine, welche 250 A. und 6 Volt liefert, muß ca. $2^1/_2$ Stunden laufen, um 1000 l elektrisch zersetztes Seewasser von $^1/_2$ g Chlor per Liter herzustellen, während sie fast 5 Stunden beansprucht, um eine Lösung von 0,75 g zu erzeugen.

---

[1]) D.R.P. Nr. 78766.
[2]) Vergl. auch Hermite, Paterson u. Cooper, Engl. Pat. Nr. 6407.
[3]) Industries 16 (1894).
[4]) Bull. de la soc. intern. des électriciens 12 p. 51 (1895).
[5]) Cf. darüber Journ. Soc. chem. Ind. 6, p. 170, 246, 337; 7, p. 292 u. 726.
[6]) Journ. Soc. chem. Ind. 1895, p. 225.

3. Eine Lösung von 0,75 g oder 1 g ist weit haltbarer als eine solche von 0,5 g; denn während die letztere in 24 Stunden 90% verliert, erleiden die ersteren in gleicher Zeit nur eine Einbuße von 34% bezw. 10%.

4. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst 1 g Stärke scheint zum Sterilisieren einer Brühekultur des Bacillus subtilis communis mit reifen Sporen ganz ungeeignet. Dies ist noch zutreffend, wenn die Lösung in zehnfacher Menge des Kulturvolumens benutzt wird und 2½ Stunden wirken darf.

5. Bei einer großen Reihe von Versuchen mit dem Bacillus coli communis in künstlichen Brühekulturen ist eine Stärke von 0,25 g nur wirksam, wenn sie spätestens ½ Stunde nach ihrer Herstellung und in großen Mengen (1 : 10) benutzt wird.

6. Eine 0,25 g starke Lösung ist in der Praxis 6 Stunden nach ihrer Zubereitung infolge ihrer Unbeständigkeit nutzlos.

7. Eine Lösung von 0,5 g ist nur wirksam, wenn sie innerhalb ½ Stunde nach ihrer Bereitung benutzt und in doppeltem Volumen der Kulturmasse gebraucht wird, während 6 Stunden nach der Herstellung wenigstens das Fünffache des Kulturvolumens verwendet werden muß. Wird die Lösung in 24 Stunden nicht benutzt, so wird sie wertlos.

8. Eine Lösung von 0,75 g ist ½ Stunde nach ihrer Herstellung wirksam, wenn eine der Brühekultur des Bacillus coli communis gleiche Menge benutzt wird, während 24 Stunden nach ihrer Herstellung wenigstens die doppelte Lösungsmenge notwendig ist, um in ½ Stunde eine Sterilisierung zu erzeugen.

9. Eine Lösung von 1,0 g ist in ½ Stunde gleichen Mengen der Kulturen gegenüber wirksam, selbst wenn die Lösung 24 Stunden alt ist, aber selbst diese Stärke mit großem Volumen (1 : 10) wird reife Sporen des Bacillus subtilis nicht sterilisieren.

10. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst großer Stärke ist unfähig, feste Fäkalstoffe zu zerstören oder aufzulösen und wird das Innere von harten Stuhlgängen selbst nach verlängerter Durchweichung nicht sterilisieren.

11. Die Hermite-Flüssigkeit von 0,25 g Stärke wirkt als vorzüglicher Geruchszerstörer.

12. Die eine Woche lang durchgeführten Versuche mit den zwei öffentlichen Wasserklosetts in Worthington unter Benutzung einer Lösung von 0,8 g zeigen, daß der Ausfluß praktisch steril ist, nur Sporen des Bacillus subtilis oder Bacillus mesentericus vulgatus blieben augenscheinlich am Leben; es muß aber bemerkt werden, daß eine große Menge fester Fäkalien und Papier in dem Auffangbecken unaufgelöst zurückblieben, und wenn dieselben mechanisch aufgebrochen wurden, um dann durch die Röhren mit frisch elektrisch zersetztem Wasser fortgeschwemmt zu werden, zeigte sich der zurückbleibende Abfluß nicht nur faulig aussehend, sondern auch nicht steril und enthielt eine große Menge organischer Stoffe.

In ganz derselben Weise wie Hermite hat Woolf in Newyork Abwässer mit elektrolysiertem Seewasser, welches er „Elektrozone" nennt[1]), zu desinfizieren versucht.

---

[1]) Electr. Engineer. New-York 16, p. 53, 58, 144.

Schwefel.

Das elektrochemische Verhalten des Schwefels untersuchten F. W. Küster und W. Hommel. Bei Anwendung von Platin und einer Normallösung von Na^2S^5 zeigte die Normalelektrode 0,6 Volt; wurde das Platin durch Silber ersetzt, so ergab sich eine Spannung von 0,77 Volt [1]).

Der elektrische Strom zersetzt die Sauerstoffverbindungen des Schwefels unter geeigneten Bedingungen mit großer Leichtigkeit unter Abscheidung von Schwefel. So zerfällt Schwefeldioxyd durch den Funkenstrom des Induktionsapparates in Schwefel und Schwefeltrioxyd nach der Gleichung

$$3SO^2 = 2SO^3 + S.$$

Die Zersetzung dauert aber nur so lange, bis das gebildete Trioxyd eine gewisse Dampftension erreicht hat, dann hört sie auf. Bringt man jedoch etwas konzentrierte Schwefelsäure in das Eudiometer, welche das Trioxyd beständig absorbiert, so wird das Gas vollständig zersetzt [2]).

Ebenso wird das Schwefeldioxyd durch elektrisch zur Weißglut erhitzten Kohlenstoff zerlegt, wobei Schwefel und Kohlenoxyd entstehen [3]).

Das Schwefeltrioxyd wird durch den elektrischen Strom nicht zersetzt, weil es ein Nichtleiter der Elektrizität ist [4]); bei der Elektrolyse einer Lösung in Schwefelsäure scheidet sich am positiven Pole Sauerstoff, am negativen Pole Schwefel, der die Lösung blau färbt (Schwefelsesquioxyd?), ab [5]).

Elektrolysiert man eine Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser, so wird dieselbe unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Dieser Reaktion kann man dadurch eine andere Richtung geben, daß man die Elektrolyse in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren ausführt, wobei das Halogen — vorzugsweise Chlor —, welches ebenfalls abgeschieden wird, oxydierend wirkt, so daß sich nach der Gleichung

$$Cl^2 + SO^2 + 2H^2O = 2HCl + H^2SO^4$$

Schwefelsäure bildet, während der Halogenwasserstoff regeneriert wird [6]).

Ammoniumthiosulfat liefert bei der Elektrolyse an der Kathode bei verschiedenen Stromdichten stets nur Ammoniumsulfid; an der Anode entstehen Schwefel, Schwefelsäure, schweflige Säure, Trithionsäure und Tetrathionsäure. Die relative Menge des Schwefels steigt schnell mit der Stromdichte; die Schwefelsäure nimmt mit steigender Stromdichte langsam, die schweflige Säure kaum zu. Die Tetrathionsäure nimmt mit steigender Stromdichte ab, während die Menge der Trithionsäure mit der Stromdichte bald zu-, bald abnimmt [7]).

Der elektrische Strom vermag indessen nicht nur die Schwefeloxyde zu zerlegen, sondern er kann unter geeigneten Umständen auch

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 496 (1902).
[2]) Deville, Compt. rend. **60**, p. 317. — Ann. Chem. **135**, p. 94.
[3]) Lepzius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, p. 1637.
[4]) Magnus, Ann. Phys. **104**, p. 553.
[5]) Aimé, Journ. prakt. Chem. **6**, p. 79.
[6]) Wacker, Engl. Pat. Nr. 3183 von 1895.
[7]) P. Pierron, Bull. soc. chim. Paris **21**, p. 477 (1899).

solche aufbauen; so entsteht z. B. Schwefeldioxyd, wenn elektrische Funken durch ein Gemenge von Schwefeldampf und Kohlendioxyd, Stickoxydul oder Stickstoffoxyd schlagen; Sulfurylhyperoxyd durch Einwirkung eines kräftigen, elektrischen Stromes auf ein trockenes Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff; Ueberschwefelsäure und Sulfurylhyperoxyd bei der Elektrolyse von konzentrierterer Schwefelsäure (s. u.).

Dithionsäure $H^2S^2O^6$ bezw. ihre Salze entstehen bei der Elektrolyse von schwefligsauren Salzen mit platinierten Elektroden[1]). Hydrosulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums werden gewonnen, wenn als Kathodenflüssigkeit derartig konzentrierte Lösungen der Bisulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums angewendet werden, daß sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden[2]).

Die vielen Erfolge, welche der Wärmewirkung des elektrischen Stromes zu danken sind, haben auch zu Versuchen Anlaß gegeben, die Schwefelsäure mittels elektrischer Erhitzung zu konzentrieren[3]).

A. H. Bucherer[4]) stellt darüber folgende Berechnungen an: Unter der Annahme, daß die Konzentration einer 60grädigen Säure auf 66° Bé erfolgen soll, berechnet sich die nötige Wärmemenge und daraus die Anzahl der Pferdekraftstunden:

Für 100 kg Säure von 66° Bé, welche aus 117 kg Säure von 60° Bé entstehen würden, ergibt

1.	Erhitzung von 60° Säure von 18° C. auf 330° C.	= 10,296 Cal.
2.	„ und Verdampfung von 17 kg Wasser	= 12,383 „
3.	Bildungswärme von 60° auf 66° + $\frac{1}{2}H^2O$ . .	= 10,000 „
	Zusammen	= 32,679 Cal.

Dieselben sind äquivalent $32{,}679 \times 4{,}2 \times 10^3$ Watt pro Sekunde; und da 736 Watt = 1 Pferdekraft pro Sekunde ist, so ist der mechanische Energiewert

$$\frac{32{,}679 \times 4{,}2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44{,}2 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

Diese Zahl wäre auf 50 Pferdekraftstunden zu erhöhen, da während der Konzentration durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung auch in gut isolierten Apparaten Energie verloren geht.

Rechnet man nun 1 Pferdekraftstunde zu 0,04 Mk., so würden sich die Konzentrationskosten für 1 t Schwefelsäure von 66° auf 20 Mk. belaufen.

C. Häussermann und Fr. Niethammer[5]) haben auf dieses Exempel die praktische Probe gemacht.

Sie operierten, obgleich sie voraussahen, daß dadurch elektrolytische Nebenwirkungen ausgeübt werden würden, zuerst mit Gleichstrom. Ein Platindraht von 0,47 mm Dicke und 30 cm Länge wurde

---

[1]) F. Förster u. Friessner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, p. 2517.
[2]) Albert R. Frank, D.R.P. Nr. 125207.
[3]) S. z. B. D.R.P. Nr. 83526.
[4]) Chem. Ztg. 1893, p. 1597.
[5]) Chem. Ztg. 1893, p. 1907.

in Form eines **W** gebogen und in ein Glas mit Schwefelsäure gebracht und ein Strom von 4 A. hindurchgeleitet, wobei eine Spannung von 7 Volt auftrat. Da aber der Weg durch die Schwefelsäure ein kürzerer war als der durch den Draht, so trat Elektrolyse ein, es bildete sich Schwefel, Schwefelwasserstoff etc., und trotz eines Gewichtsverlustes von 42 g hatte die Schwefelsäure nach $2^1/_2$stündiger Einwirkung nur 61,2° Bé.

Ein Versuch mit 10 A. und 6 Volt hatte ein gleiches Resultat.

Aus diesen und noch einigen anderen abgeänderten Versuchen ergab sich die Nichtanwendbarkeit des Gleichstroms zur Schwefelsäurekonzentration.

Bei Anwendung eines Wechselstromes von 14 A. und 7 Volt stieg die Temperatur der Schwefelsäure rasch auf 285° und nach $3^1/_4$ Stunden war die Konzentration auf 65,8° Bé gestiegen. Elektrolytische Zersetzungen wurden nicht beobachtet.

Aus ihren Versuchsergebnissen berechnen Häussermann und Niethammer nun, daß zur Konzentration von 1 kg Schwefelsäure von 66° Bé aus 60grädiger 1490 Wattstunden erforderlich sind (gegen 368 Watts nach Bucherer), so daß, wenn die Resultate im Großbetriebe sich auch günstiger gestalten würden, eine Konzentration der Schwefelsäure mittels elektrischer Erhitzung nicht rentabel erscheint.

Dagegen ist der elektrische Strom nach P. Askenasy[1]) zur Reinigung der Schwefelsäure von organischen Substanzen, Stickoxyden und Metallen geeignet, indem das bei der Zersetzung von konzentrierter Schwefelsäure auftretende Ozon die organische Materie verbrennt, der abgeschiedene Schwefel im Vereine mit dem auftretenden Schwefelwasserstoffe die etwa vorhandenen Stickoxyde reduziert, und der Schwefelwasserstoff die Metallsalze ausfällt. Als vorteilhafte Arbeitsbedingung wird eine Stromdichte von 1 bis 2 A. auf 1 qm und eine Klemmenspannung von 6 Volt angegeben.

Wie bereits erwähnt, erhält man Sulfurylhyperoxyd, Sulfurylholoxyd, SO^4, neben Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten, am besten 40%igen Schwefelsäure an der Anode: dasselbe kann von der Schwefelsäure getrennt werden, wenn man die Lösung mit dem 2 bis 4fachen Volum Wasser verdünnt und frisch bereitetes Baryumphosphat hinzufügt. Es bildet sich Baryumsulfat, und das Filtrat hält jene Verbindung in Phosphorsäure gelöst neben gelöstem Baryumphosphat.

Das Sulfurylhyperoxyd ist nicht isoliert; Traube[2]) reiht es den Verbindungen des Wasserstoffsuperoxydes an, weil es einmal sehr leicht Wasserstoffsuperoxyd bildet, dann weil es wie dieses selbst mit den Hyperoxyden des Bleies, Mangans und Silbers bei Gegenwart von Säuren Sauerstoff entwickelt; schließlich, weil es in Berührung mit Platin,

---

[1]) D.R.P. Nr. 86977.

[2]) Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, p. 1518; **24**, p. **1764**; **25**, p. 95. — Mendelejeff, Daselbst **15**, p. 242. — Cf. Carnegie, Chem. News **64**, p. 158. — Berthelot, Compt. rend. **86**, p. 20 u. 277. — Journ. prakt. Chem. **2**, 17, p. 48. — Ann. chim. phys. V, **12**, p. 463. — Compt. rend. **90**, p. 269; **112**, p. 1481; **114**, p. 875. — Richarz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, p. 1670. — **Hugh Marshall**, Chem. Soc. Ind. 1891, p. 771.

ebenfalls bei Gegenwart von Säuren, sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

Von größerer Wichtigkeit ist, daß der elektrische Strom die Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen in **Ueberschwefelsäure** überführt, welche in Form ihrer Salze Gegenstand technischer Darstellung ist und als Oxydationsmittel vortreffliche Dienste leisten kann.

Berthelot entdeckte, daß durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Sauerstoff **Ueberschwefelsäure-Anhydrid** S^2O^7 in öligen Tropfen entsteht, welche bei 0° kristallinisch werden und auch zu durchsichtigen, zollangen Nadeln erstarren. **Berthelot** und **Traube** fanden dann bei der Elektrolyse von Schwefelsäure die **Ueberschwefelsäure** $H_2S_2O_8$ auf, die in freiem Zustande nicht bekannt ist. Durch Neutralisation mit Kalilauge oder Barytwasser unter 0° erhält man überschwefelsaures Baryum oder Kalium. Die Lösungen dieser Salze werden, namentlich schnell in der Wärme, unter Sauerstoffabgabe zersetzt, indem folgende Gleichungen erfüllt werden:

$$K^2S^2O^8 + H^2O = K^2SO^4 + H^2SO^4 + O,$$

$$BaS^2O^8 + H^2O = BaSO^4 + H^2SO^4 + O.$$

Elbs und **Schönherr**[1]) haben, um festzustellen, ob in Bleiakkumulatoren die Bildung von Ueberschwefelsäure angenommen werden kann, Schwefelsäure der verschiedensten Konzentration elektrolysiert; sie fanden, daß bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure — unter 1,2 spez. Gew. — nur wenig Ueberschwefelsäure gebildet wird; bei einem spezifischen Gewichte der Säure von 1,35 bis 1,5 erreicht die Bildung der Ueberschwefelsäure ein Maximum; darüber hinaus nimmt sie wieder ab. Folgende Tabelle zeigt die Beobachtungsresultate:

2 A., $D_{100} = 100$ A.

Nr.	Angewandte Schwefelsäure			Ueberschwefelsäure Gramm in 1 l		% Ausbeute			
	Spez. Gew.	H^2SO^4 Gew.-%	H^2SO_4 Gramm in 1 l	nach 1 Stde.	nach 2 Stdn.	1 Stde.	2 Stdn.	im Durchschnitt	
1	1,220	30,0	366	20,1	33,8	27,7	17,9	22,8	100 ccm Säure; Temperatur 8 bis 10° C.
2	1,250	34,5	430	37,8	76,6	28,6	26,4	27,5	Je 55 ccm Säure angewandt; Temp. 5 bis 6° C. (Nr. 2–6)
3	1,295	40,0	518	61,0	122,0	46,2	42,0	44,1	
4	1,345	45,5	590	72,4	153,0	54,9	55,3	55,1	
5	1,395	50,5	704	82,2	154,0	62,3	49,4	55,8	
6	1,450	55,6	806	91,8	165,4*)	69,5	40,5	55,0	
7	1,500	60,0	900	48,3†)	—	60,0	—	—	*) Nach 1/2 Stunde. †) Nach 50 Minuten 75 ccm Säure; Temperatur 8 bis 10° C.

Das Studium der chemischen Vorgänge im Bleiakkumulator führte **Elbs** zu einer anderen interessanten Entdeckung, nämlich der des **Plumbisulfats**. Er fand dasselbe in der Akkumulatorensäure[2]), und es gelang ihm auch die Darstellung desselben[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 417 u. 468.
[2]) **Elbs** u. **Rixon**, Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 267 (1903).
[3]) **Elbs** u. **F. Fischer**, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 343 (1900).

Das Plumbisulfat $Pb(SO^4)^2$ entstand bei Elektrolyse von Schwefelsäure der Dichte 1,7 bis 1,8 zwischen Bleielektroden. Die Kathode bestand aus einem von Kühlwasser durchflossenen Bleirohr und befand sich in einer Tonzelle, die Anode war außerhalb und bestand aus zwei blanken Walzbleiplatten. Die Stromdichte betrug 2 bis 6 A. pro 1 qcm, die Temperatur im Anodenraum nicht über 30°. Das Plumbisulfat sammelte sich als Schlamm am Boden, zum Teil blieb es mit Plumbosulfat gelöst und schied sich beim Erkalten in kristallinischen Krusten ab. Es wurde noch nicht rein erhalten.

Plumbisulfat ist ein undeutlich kristallinisches Pulver, weiß mit grünlich-gelbem Stich, wenig löslich in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure. Wasser und verdünnte Schwefelsäure bewirken Hydrolyse unter Abscheidung von Hydraten des Bleisuperoxydes um so leichter, je höher die Temperatur ist. Salzsäure bildet Bleitetrachlorid, Essigsäure Plumbiacetat. In Alkalien löst sich Plumbisulfat, bei Neutralisation der Lösung scheidet sich ein rotbrauner, wie Ferrihydroxyd aussehender Niederschlag aus. Mit Bleipersulfat oder freier Ueberschwefelsäure treten folgende Umsetzungen auf:

$$Pb(SO^4)^2 + PbS^2O^8 = 2\,PbSO^4 + 2\,SO^3 + O^2,$$
$$Pb(SO^4)^2 + H^2S^2O^8 = PbSO^4 + H^2SO^4 + 2\,SO^3 + O^2.$$

Die schwerer löslichen Doppelsalze des Plumbisulfats entstehen durch Zusatz der Sulfate zur Lösung des Plumbisulfats in konzentrierter Schwefelsäure oder durch Elektrolyse von Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkalisulfaten oder Karbonaten.

Ammoniumplumbisulfat $(NH^4)^2Pb(SO^4)^3$ und Kaliumplumbisulfat $K^2Pb(SO^4)^3$ bilden rein gelbe, ganz undeutlich kristalline Pulver, die sich wie Plumbisulfat verhalten. Sie sind in Schwefelsäure von D. 1,7 in der Kälte fast gar nicht, bei 50° sehr wenig löslich, von konzentrierter Schwefelsäure werden sie leichter aufgenommen.

Ueberschwefelsäure, Peroxydschwefelsäure $H^2S^2O^8 = (HO)O^2S \,.\, O \,.\, O \,.\, SO^2 \,.\, (OH)$. Die Bildung der Ueberschwefelsäure ist außer von der Konzentration von der Temperatur und der Stromdichte abhängig: mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute schnell ab und bei 60° zerfällt die Ueberschwefelsäure ebenso schnell, wie sie entsteht. Notwendig ist eine hohe Stromdichte.

Berthelot hat seinerzeit (l. c.) nachgewiesen, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure von 1,55 bis 1,65 spez. Gew. reichlich Wasserstoffsuperoxyd auftritt und sich allmählich das Verhältnis $2H^2O^2 : S^2O^7$ herausbildet. Elbs und Schönherr fanden, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bis zu 1,5 spez. Gew. bei niederer Temperatur überhaupt kein Wasserstoffsuperoxyd auftritt; in Säure von 1,52 spez. Gew. hatten sich nach dreistündiger Elektrolyse 0,47 g H^2O^2 und 81,8 g $H^2S^2O^8$ im Liter gebildet; bei Säure von 1,7 spez. Gew. nach 3 Stunden 2,01 g H^2O^2 neben 31,73 g $H^2S^2O^8$; eine Säure von 1,6 spez. Gew. endlich ergab im Liter nach 1 Stunde 56,54 g $H^2S^2O^8$ und kein H^2O^2; nach $2^1/_2$ Stunden 89,98 g $H^2S^2O^8$ und 0,8 g H^2O^2; nach 3 Stunden 91,5 g $H^2S^2O^8$ und 1,53 g H^2O^2.

Den Mechanismus dieser Reaktion haben v. Baeyer und V. Villiger[1]) aufgeklärt. H. Caro fand, daß beim Zerreiben von Persulfaten

[1]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 853 (1901).

mit konzentrierter Schwefelsäure eine eigentümliche Säure, die Monosulfopersäure („Carosche Säure") gebildet wird, deren hohes Oxydationsvermögen sogleich vielfach ausgenutzt worden ist. Dieselbe Säure entsteht unter gewissen Bedingungen auch bei der Elektrolyse von konzentrierter Schwefelsäure. In beiden Fällen bildet die Peroxydschwefelsäure (Ueberschwefelsäure) den Ausgangspunkt. Dieselbe entsteht an der Anode durch Zusammentritt zweier Schwefelsäureionen; durch Berührung mit konzentrierter oder mäßig konzentrierter Schwefelsäure wird sie zu Schwefelsäure und Sulfomonopersäure hydrolysiert:

$$\underset{\text{Peroxydschwefelsäure.}}{(HO).O^2S.O.O.SO^2(OH)} + H^2O = H^2SO^4 + \underset{\text{Sulfomonopersäure.}}{SO^2(OH)(O.OH)}$$

Die letztere zerfällt in Berührung mit Schwefelsäure in Schwefelsäure und Hydroperoxyd:

$$SO^2(OH)(O.OH) + H^2O = SO^2(OH)^2 + H^2O^2.$$

Die freie $H^2S^2O^8$ ist ziemlich unbeständig in wässeriger Lösung. Sie zerfällt je nach Umständen unter Mitwirkung des Wassers in H^2SO^4 und H^2O^2 oder H^2SO^4 und O. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Ueberschwefelsäure beim sofortigen Verdünnen mit viel kaltem Wasser — dem 50fachen Volum — hält, ohne sich in Wasserstoffsuperoxyd umzusetzen. Flüssigkeiten, welche neben wechselnden Mengen Schwefelsäure 373 g und 406 g Ueberschwefelsäure im Liter enthielten, ergaben beim Verdünnen mit viel Wasser nach 2 und selbst nach 4 Tagen noch kein Wasserstoffsuperoxyd, und der ganze Gehalt an Ueberschwefelsäure war noch vorhanden (Elbs).

Beim Erhitzen von Lösungen der Ueberschwefelsäure entweicht Sauerstoff; Indigolösung wird entfärbt; aus Salzsäure oder Chlornatrium, aus Bromkalium oder Jodkalium werden die Elemente abgeschieden.

Die Salze der Ueberschwefelsäure, die Persulfate, sind in trockenem Zustande beständig, ebenso in kalter Lösung; beim Erwärmen derselben entweicht stürmisch Sauerstoff. Sie sind daher gute Oxydationsmittel, deren Wirkung ähnlich wie die von Wasserstoffsuperoxyd ist.

Ammoniumpersulfat ist trocken selbst bei 100° beständig, während es sich feucht schon bei Zimmertemperatur unter Entbindung von stark ozonisiertem Sauerstoff zersetzt. Außer den Reaktionen, die die freie Säure zeigt, liefert das Salz mit Anilinsulfat Anilinschwarz, bleicht mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung und scheidet aus Mangansulfatlösung Braunstein aus. Es ist in alkalischer, neutraler und saurer Lösung als Oxydationsmittel zu verwenden. Aus einer Lösung von Kaliumkarbonat wird ein dicker Brei von Kaliumpersulfat gefällt. Ammoniumpersulfat vermag in den Benzolkern direkt OH einzuführen, eine Reaktion, die ihren Weg in die Technik gefunden hat; so geht dadurch in alkalischer Lösung o-Nitrophenol in Nitrohydrochinon, Salicylsäure in Hydrochinonkarbonsäure

$$C^6H^3\begin{cases}COOH\ (2)\\OH\ (4)\\OH\ (1)\end{cases} \text{ bezw. in } C^6H^3\begin{cases}COOH\ (2)\\OH\ (4)\\OH\ (6)\end{cases}$$

Brenzkatechinsäure über. Oxyanthrachinon wird in Alizarin, Alizarin in Purpurin, Alizarinbordeaux, Alizarincyanin übergeführt[1]).

[1]) Elbs, Zeitschr. angew. Chem. 1897, p. 195.

Die Oxydationswirkung der Persulfate ist zuweilen der der Halogene ähnlich [1]); so werden die Metalle Zn, Al, Cd, Mg, Co, Cu u. a. in neutraler Lösung zu Sulfaten gelöst; Ag löst sich zu Sulfat, das weiter in Superoxyd übergeht. Ebenso werden aus Lösungen von Mn- und Co-Salzen Superoxyde gefällt; Eisen wird unter C-Abscheidung gelöst, Thiosulfat geht in Tetrathionat über.

Persulfate werden im photographischen Gewerbe benutzt, um zu wenig poröse und zu stark entwickelte Platten zu verbessern. Mit der Fabrikation der Alkalipersulfate befassen sich die Société d'Electrochimie zu Vallorbe und O. Neher zu Mels in St. Gallen. Die Jahresproduktion beträgt 2000 bis 2500 kg [2]).

Das Natriumpersulfat, $Na^2S^2O^8$, erhält man durch Elektrolyse von Natriumsulfat in Schwefelsäure [3]). Ein poröser Tonzylinder wird in ein Gefäß von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalte gestellt. Der äußere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmäßig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bezw. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äußere Gefäß selbst gebildet, welches von außen her gekühlt wird. In der Tonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmäßig aus einem Platindrahte oder einem kleinen Platinbleche besteht; doch können auch andere Materialien als Elektroden Verwendung finden, da dieselben von geringerem Einfluß auf den Reaktionsverlauf sind [4]). Der Inhalt der Tonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt sind. Zu ängstlich braucht man bei der Persulfatdarstellung mit der Kühlung nicht zu sein, da die Ausbeuten noch durch Temperaturen bis über 30° C. nicht beeinflußt werden [4]). In die Tonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem Natriumsulfat bezw. neutralem Natriumsulfat und etwas Schwefelsäure gegossen und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem Natriumkarbonat neutralisiert. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen.

Ist der untere Teil der Tonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtriert man es ab bezw. gießt die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle; diese Flüssigkeit verwendet man sofort zur Fortsetzung der Elektrolyse.

Die Stromverhältnisse sind etwa derart, daß 15 Volt und 3 A. auf 1 qcm Anodenfläche angewendet werden, doch sind bestimmte Grenzen nicht gezogen, man erhält z. B. auch mit 6 A. auf 1 qcm noch gute Resultate.

Kaliumpersulfat, $K^2S^2O^8$, wird in gleicher Weise durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbisulfat erhalten [5]). Es kann auch ohne Anwendung eines Diaphragmas dargestellt werden; die Lösung muß aber außer Kaliumsulfat freie Schwefelsäure enthalten; man erhält dann bei einer Anodenstromdichte von 0,48 A./qcm und 6 Volt (gegen 8 mit Diaphragma) 60 bis 70% der theoretischen Persulfatmenge. Chromatzusatz hat wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumpersulfates keinen die Reaktion befördernden Einfluß [6]). Das ausgeschiedene Salz kann umkristallisiert werden, indem man es in heißes Wasser bis nahe zur Sättigung einträgt und nach der Filtration schnell abkühlt; dabei tritt nur geringe Zersetzung ein; dieselbe ist stärker, wenn man die Lösung einige Zeit erhitzt. Bei schneller Abkühlung erhält man kleine Säulen, bei langsamer große, tafelförmige und prismatische Kristalle, die triklin zu sein scheinen. 100 Teile Wasser von 0° lösen 1,77 Teile Persulfat. Die wässerige Lösung zersetzt sich in der Kälte nur langsam; sie enthält kein Wasserstoffsuperoxyd, und selbst in Berührung mit Zink bleibt wochenlang etwas Persulfat unzersetzt. Die Lösung reagiert neutral

---

[1]) Hugh Marshall, Journ. soc. chem. Ind. **16**, p. 396.

[2]) Lunge, Zur Geschichte der Entstehung und Entwicklung der chemischen Industrien in der Schweiz. Zürich 1901.

[3]) Löwenherz, D.R.P. Nr. 81404.

[4]) M. G. Levi, Zeitschr. f. Elektr. **9**, p. 427 (1903).

[5]) Hugh Marshall, Journ. Chem. Soc. **59**, p. 771.

[6]) E. Müller u. Friedberger, Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 230 (1902).

und gibt mit Metallsalzen keine Niederschläge; mit Silbernitrat entsteht nach einiger Zeit Silbersuperoxyd nach der Gleichung

$$Ag^2S^2O^8 + 2 H^2O = Ag^2O^2 + 2 H^2SO^4.$$

Mit Fehlingscher Lösung entsteht ein rötlicher Niederschlag von Kupferperoxyd.

Mangano- und Kobaltosalze geben beim Erhitzen mit Persulfat Niederschläge von MnO^2 und Co^2O^3. (Trennung von Nickel.)

Ferrosulfat wird schnell oxydiert; Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell zersetzt. Organische Farbstoffe werden langsam gebleicht; Papier und Zeugstoff zerfallen in der Lösung; Ferrocyankalium wird schnell oxydiert; Alkohol wird in der Kälte langsam, etwas schneller in der Wärme in Aldehyd verwandelt.

Die Zersetzung des trockenen Salzes beginnt bei 100° und ist bei 250° noch nicht beendet.

Der Geschmack des Salzes ist kühlend salzig mit eigentümlichem Nachgeschmacke; das frisch dargestellte Salz ist geruchlos, nimmt aber beim Aufbewahren in verschlossener Flasche einen eigentümlichen Geruch an; etwas wasserhaltiges Persulfat riecht nach Ozon.

Ammoniumpersulfat, $(NH^4)^2S^2O^8$, wird in ähnlicher Weise bereitet. Es läßt sich mit 84% Ausbeute ohne Diaphragma gewinnen, wenn man von einer gesättigten, neutralen Ammoniumsulfatlösung ausgeht, die mit Chromat versetzt ist, mit 0,48 A./qcm Stromdichte und 6 Volt arbeitet und die Lösung durch jeweiligen Zusatz von Schwefelsäure neutral hält[1]).

Der Chromatzusatz wirkt nur depolarisierend, wenn er zu einem Ueberzug der Kathode mit Chromhydroxyd führt; ist die Lösung sauer, so scheidet sich kathodisch Chrommetall ab, welches keinen Schutz gegen die kathodische Reduktion gewährt; anderseits darf die Lösung auch nicht zu stark ammoniakalisch werden, weil sonst an der Anode starke Oxydation des Ammoniaks und reichliche Stickstoffentwicklung auftritt. Es lösen sich 58,0 bis 58,4 Teile Ammoniumpersulfat in 100 Teilen Wasser von 0°.

Rubidiumpersulfat, $Rb^2S^2O^8$, wird durch Elektrolyse einer in einer Kältemischung von Salz und Eis stehenden Mischung von 2 Teilen Schwefelsäure (1,35 spez. Gew.) und 1 Teil gesättigter Rubidiumsulfatlösung gewonnen. Auf 1,575 qcm Anodenfläche kam 0,45 A. und 8 Volt zur Anwendung. — Farblose Nadeln (aus Wasser). 100 Teile Wasser von 22,5° lösen 3,32; 3,49 Teile Salz[2]).

Caesiumpersulfat, $Cs^2S^2O^8$, wird analog gewonnen; auf 1,57 qcm Anodenfläche kamen 0,32 A. und 6 Volt zur Anwendung. — Farblose Nadeln (aus Wasser). 100 Teile Wasser lösen bei 23° 8,71; 8,98 Teile Salz[2]).

Baryumpersulfat, $BaS^2O^8 + 4 H^2O$, wird durch Zersetzen von Ammoniumpersulfat und Barythydrat gewonnen. 100 Teile Wasser von 0° lösen 39,1 Teile des wasserfreien und 52,2 Teile des wasserhaltigen Salzes. Die Krystalle sind nicht zerfließlich und zersetzen sich in wenigen Tagen unter Bildung von Baryumsulfat, am schnellsten in einer trockenen Atmosphäre. Die Lösungen des reinen Salzes zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen bleiben sie gewöhnlich bis zum Siedepunkte klar und scheiden unter Sauerstoffentwickelung auf einmal viel Sulfat ab, doch muß man lange kochen, um die letzten Spuren Persulfat zu zersetzen.

In absolutem Alkohol löst sich das feste Salz, und beim Stehen scheidet sich aus der Lösung ein weißer Niederschlag aus, der das Hydrat $BaS^2O^8 + H^2O$ darstellt und in Wasser löslich, in absolutem Alkohol aber unlöslich ist. Das feste Baryumpersulfat wird schon durch geringe Erwärmung schnell zersetzt.

Das Bleipersulfat, $PbS^2O^8 + 2 H^2O$ oder $+ 3 H^2O$, ist zerfließlich.

Zink- und Kupferpersulfat werden durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Zink- bezw. Kupfersulfat dargestellt.

Natrium-Lithium-Thallium-Magnesiumpersulfat herzustellen, wurde durch Elektrolyse der Lösungen der entsprechenden sauren Salze versucht. Bei den ersten 3 Salzen enthielten die Flüssigkeiten viel aktiven Sauerstoff, gaben aber keine krystallisierten Salze, vermutlich wegen zu großer Löslichkeit derselben.

Die Lösung des Magnesiumsulfates war wenig oxydiert, und es ist möglich, daß das Magnesiumpersulfat bei der Elektrolyse auch in Lösung nicht entsteht.

---

[1]) E. Müller u. Friedberger, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 230 (1902).

[2]) Arnott R. Foster u. Edgar F. Smith, Journ. amer. chem. soc. 21, p. 934 (1899).

Die Ermittelung der Zusammensetzung der Persulfate s. Note [1].

Kaliumperselenat wurde durch Elektrolyse einer konzentrierten Kaliumselenatlösung, welche etwas freie Selensäure enthielt, mittels eines Stromes von 2,5—3 A. bei ca. 4° C. erhalten. Das Produkt enthielt neben 74,44% Perselenat noch Selenat[2].

Stickstoff.

W. Gibbs[3]) beobachtete bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 an der einen Platinelektrode das Auftreten von Stickstoff. Aehnliche Beobachtungen sind mehrfach gemacht worden, doch verläuft die Elektrolyse nie so, daß darauf eine Darstellungsmethode von Stickstoff gegründet werden könnte; selbst der Zerfall des Ammoniaks, welcher sich sowohl unter dem Einflusse des Funkenstroms eines Induktionsapparates, sowie dem der stillen Entladung vollständig vollzieht, ist dafür nicht geeignet[4]).

So wie das Ammoniak unter dem Einflusse der Elektrizität in seine Elemente zerfällt, so läßt es sich auch wieder aus Stickstoff und Wasserstoff aufbauen; denn das Gemisch dieser beiden Gase läßt sich sowohl durch den Induktionsfunken, wie durch stille Entladung chemisch verbinden[5]). H. Davy beobachtete Ammoniakbildung bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen Pole.

So wie mit Wasserstoff, läßt sich der Stickstoff auch mit Sauerstoff vereinigen; bei genügend hoher Temperatur können unter Anwendung von Elektrizität sogar ganz erhebliche Mengen Stickstoff direkt mit Sauerstoff verbunden werden.

J. J. Thomson und R. Threlfall[6]) glauben unter dem Einflusse elektrischer Entladungen in reinem Stickstoff die Bildung einer allotropen Modifikation des Stickstoffs erkannt zu haben. Sie beobachteten nämlich beim Hindurchleiten elektrischer Entladungen, die unter einem Drucke von nicht mehr als 20 mm standen, eine Volumveränderung, die bei 8 mm Druck 5 bis 10% des ursprünglichen Volums betrug und dann durch längeres Erwärmen auf 100° wieder völlig aufgehoben wurde.

Berthelot fand[7]), daß unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladung viele organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff absorbieren, so z. B. Benzol, Terpentinöl, Zellulose, Dextrin u. a. Mit Benzol wurde dabei ein Gemisch mehrerer Stickstoffverbindungen erhalten, von denen einige nach Art der Diamine leicht spaltbar sind unter Entwicklung von Ammoniak, während andere sich wie Hydrazobenzol und andere Stickstoffverbindungen des Benzols und Phenols verhielten; die Substanz gab bei der Destillation Ammoniak, Benzol, Wasser, Anilin etc.; beim Erhitzen auf Rotglut wurde kein freier Stick-

---

[1]) Löwenherz, Chem. Ztg. **16**, p. 838.

[2]) L. M. Dennis u. O. W. Brown, Journ. amer. chem. soc. **23**, p. 358 (1901).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, p. 1388.

[4]) London Royal Soc. Proc. **12**, p. 424. — Ann. Chem. Pharm., Suppl. **2**, p. 262. — Chem. News **18**, p. 121.

[5]) Morren, Compt. rend. **74**, p. 482 u. 562. — Perrot, Compt. rend. **61**. — Wagner, Jahresber. 1874, p. 88.

[6]) London Royal Soc. Proc. **40**, p. 329.

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, p. 962, 1031, 1609; compt. rend. **124**, p. 528.

stoff gewonnen. — Die mit Schwefelkohlenstoff entstehende Verbindung gibt beim Erhitzen freien Stickstoff ab, doch ist der größte Teil desselben mit Schwefel und Kohlenstoff verbunden; diese Kondensationsprodukte sind sehr oxydabel, sie nehmen leicht Sauerstoff auf und geben dabei Kohlenmon- und -dioxyd ab. Die höchst interessanten Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen sind eingehender bereits S. 239 gewürdigt.

Chlorstickstoff, NCl^3, stellt Hofer[1]) als Vorlesungsversuch durch Elektrolyse von Chlorammonlösung dar.

Als Kathode benutzt er ein zylindrisch aufgebogenes Bleiblech von 26 cm Umfang und 4 cm Höhe. Als Anode dient ein Platinblech von 5,2 cm Länge und 2,6 cm Breite, d. h. von 27,04 qcm Oberfläche, die man durch Einschneiden und Aufkräuseln möglichst ungleichmäßig gemacht hat. Beide Elektroden tauchen ganz in die am besten bei 35° gesättigte, während der Elektrolyse auf 40° erwärmte Salmiaklösung. Die Zuleitung erfolgt durch Platindrähte. Um den an der Kathode reichlich entwickelten Wasserstoff von der Anode fern zu halten, ist zwischen den Elektroden ein Diaphragma aus einem an einen beiderseitig offenen Glaszylinder angebundenen eventuell unten offenen Pergamentschlauch angebracht. Der Glaszylinder wird auf passende Weise, etwa durch Drahtstützen, die auf dem Rande des Elektrolysengefäßes aufliegen, im Niveau der Flüssigkeit gehalten. Auf der vom Glaszylinder umschlossenen Flüssigkeitsoberfläche befindet sich eine dünne Schicht Terpentinöl. Bei einer Stromdichte von $D_{100} = 35$ bis 45 A. und 7 bis 8 Volt treten sofort die peletonartigen Detonationen des Chlorstickstoffs ein. Es empfiehlt sich den Versuch nicht zu lange auszudehnen.

Alle diese Reaktionen haben bisher nur ein rein theoretisches Interesse gehabt. Die Elektrochemie sucht aber den Stickstoff auch praktisch nutzbar zu machen, indem sie ihn, der Atmosphäre entziehend, in Formen zwingt, in der er für Landwirtschaft und Industrie unentbehrlich ist.

In erster Linie richten sich die Bestrebungen darauf, den Stickstoff mit Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Solche Versuche reichen ziemlich weit zurück, doch werden sie noch nicht lange mit der Absicht auf technische Effekte unternommen. Im Jahre 1896 haben Siemens & Halske sich ein Verfahren patentieren lassen zur Darstellung von Salpetersäure bezw. Ammoniumnitrat[2]), welches, wennschon es das Problem nicht löste, doch nicht übergangen werden kann. Nach demselben werden Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladung in Salpetersäure übergeführt. Es hatte sich für das Ausbringen als vorteilhaft erwiesen, die Luft bezw. das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in vollkommen trockenem Zustande mit sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas zu mischen und diese Mischung der dunkeln elektrischen Entladung auszusetzen; es sollte dann sämtliches Ammoniak in Ammoniumnitrat übergeführt werden, welches sich in fester Form an den Wänden des Apparates niederschlug. Die Wirkung wurde noch verstärkt, wenn man die Luft vor ihrem Eintritt in den Raum der dunkeln Entladung ozonisiert hatte; die Hauptreaktion fand jedoch stets beim Zusammentreffen mit dem Ammoniakgas und unter der gleichzeitigen Einwirkung der dunklen Entladung statt. Als geeignete Gasmischung verwendete man 1 Vol. durch Schwefelsäure getrocknete Luft und $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Vol. über Natronkalk entwässertes

[1]) Chem. Ztg. 1896, 20, p. 478.
[2]) D.R.P. Nr. 85103.

Ammoniakgas; ein geringer Ueberschuß von letzterem störte die Reaktion nicht und konnte behufs Wiedergewinnung an der Ausströmungsöffnung in einer Vorlage aufgefangen werden. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparat war im Prinzip den Ozonisatoren nachgebildet.

1897 teilte Lord Raleigh der Chemical Society in London mit, daß nach Crookes mit 20000 PS-Stunden, die am Niagara rund 100 Mk. kosten, Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff in einer zur Bildung von 1 t Natriumnitrat hinreichenden Menge gewonnen werden kann. Lord Raleigh erhielt mit 12 PS-Stunden 440 g Salpetersäure, wogegen Mac Dougal und Howles mit derselben Kraft und Zeit bereits 590 g erhielten[1]). Gegenwärtig ist man noch weiter vorgeschritten, indem die „Atmospheric Products Co.“ in Niagara Falls mit 15 1/2 PS-Stunden 1 kg HNO^3 gewinnt[2]). Dieser letzte Erfolg hat die genannte Gesellschaft veranlaßt, die technische Salpetersäuredarstellung mit einer 2000 PS-Anlage zu beginnen, und zwar nach dem dort bewährten Verfahren von Johnson[3]).

Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft muß so reguliert werden, daß sie sich nicht mit mehr als 2 1/2 bis 3% nitrosen Gasen anreichert; es werden dabei die günstigsten Ausbeuten erzielt[4]). Anderseits — und darin liegt noch ein Mangel des Verfahrens — ist es schwierig, aus so verdünnter Nitrose starke Salpetersäure herzustellen.

W. Muthmann[5]) und H. Hofer haben die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff in der elektrischen Flamme wissenschaftlich untersucht. Hierzu diente ein Sekundärstrom von 2000 bis 4000 Volt und 0,1 A., der aus Platinspitzen in einem Glaskolben als Flammenbogen durch die langsam zugeführte Luft übersprang. Gleich nachdem die charakteristisch fahlgelbe Stickoxydflamme auftritt, färbt sich der Kolbeninhalt intensiv rotbraun von sekundär entstandenem Stickstoffdioxyd. Die Temperatur ist in den unteren Teilen der Flamme am höchsten (ca. 1800°) und bewirkt nur durch ihre Intensität die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff, ohne daß elektrische Schwingungen eine Rolle spielen. Da ungefähr 3% Sauerstoff verbunden werden, so dürfte eine erfolgreiche Konkurrenz des auf diesem Wege zu gewinnenden Salpeters mit dem natürlichen wohl möglich sein.

Nach v. Lepel beeinflussen verschiedenartige Elektroden die Menge der Stickoxyde verschieden; auch vermehren oder vermindern die Elektroden benetzende oder in der Flamme verdampfende Flüssigkeiten die Ausbeute.

F. Haber[6]) schildert den von ihm in der Versuchsanlage der Atmospheric Products Co. gesehenen Apparat, der nach neueren Privatmitteilungen allerdings schon wieder verändert worden ist, folgendermaßen: „Der Apparat ist ein stehender Eisenzylinder von 1,54 m Höhe

[1]) Nach einem Vortrage von Jos. Wilson Swan, „Die elektrochemische Industrie Europas“; gehalten in Glasgow auf dem Kongreß der englischen Gesellschaft für chemische Industrie 1901.

[2]) Jos. W. Richards, Elektroch. Industry 1902, Nr. 1. Chem. Zeitschr. II, p. 74.

[3]) Engl. Patent Nr. 8230 vom 8. Juni 1901.

[4]) Ueber die Bildung von Salpetersäure aus Stickstoff, v. Lepel, Ber. 30, p. 1027 u. 36, p. 1251 (1903). — F. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 382 (1903).

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, p. 438 (1903).

[6]) Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 382 (1903).

und 1,23 m Durchmesser. Die vertikale Längsachse dieses Zylinders bildet eine Stahlwelle, die durch einen Elektromotor mit 500 Touren pro Minute umgetrieben wird. Die Achse ist mit der positiven Stromleitung verbunden. Auf ihr sitzen, vertikal übereinander festgekeilt, 23 Messinghülsen, welche mit umlaufen. Jede solche Hülse sendet sechs im Winkel von 60° gegeneinander stehende, in derselben Horizontalebene gelegene dünne, gerade Metallstäbchen radial aus, die in Platinnadeln von etwa 0,1 mm Durchmesser auslaufen. Diesen 23 Stachelkränzen, die übereinander angeordnet sind, entsprechen sechs Reihen von je 23 Gegenelektroden, welche durch die Wand des Eisenkastens in kurzen Porzellanröhren geführt sind und sämtlich parallel am negativen Pol liegen. Diese sechs Reihen von je 23 vertikal übereinander angeordneten Gegenelektroden sind im Winkelabstand von je 60° rings am Umfange des Apparates verteilt. Die eigenartige Nüance der Anordnung wird nun dadurch gegeben, daß die Stachelkränze einer gegen den anderen um einen Winkel von 2,5° verschoben sind. Nehmen wir an, daß der oberste Kranz so steht, daß seine Spitzen den Gegenelektroden gerade auf den kürzesten Abstand, das ist auf 1 mm, genähert sind, so wird es einer Drehung der Achse um 2,5° bedürfen, bis die Spitzen des zweiten Stachelkranzes in derselben Stellung zu ihren Gegenelektroden sich befinden. 5° Drehung werden den dritten Stachelkranz zu seinen Elektroden in Opposition bringen und so von Kranz zu Kranz fort bis zum 23., der bei 57,5° Drehung diese Position erreicht. Eine weitere Drehung um 2,5° führt wieder den obersten Kranz in diese Stellung, und so fort. Die Gegenelektroden sind kleine Haken, deren vorderer, der Spitze zugekehrter Teil 12 mm lang und abwärts gerichtet ist. Sie haben etwa 0,5 mm Dicke und sind ebenfalls aus Platin. So oft eine Spitze dem abwärts gerichteten Platinstäbchen, in das dieser Haken, wie gesagt, ausgeht, auf die kürzeste Entfernung sich nähert, schlägt der Funke über und der Bogen entzündet sich. Die rasche Rotation der Achse dehnt ihn, indem sie die Spitze entfernt, bis er bei 15 cm Länge abreißt. Inzwischen haben sich die Bogen an den nächst tieferen Kränzen entzündet, die im Fortgang der Drehung wiederum abreißen, und so erneut sich das Spiel des Entzündens und Abreißens in beständigem und raschem Wechsel. Die sechs festen Reihen von 23 Elektroden in der Ofenwand ergeben bei jeder Umdrehung der Achse mit den sechs Spitzen, die an ihnen vorbeigehen, $138 \times 6 = 828$ Bogen, und da 500 Touren pro Minute gemacht werden, kommen in dieser Art 414000 Bogen pro Minute zu stande. Die jeweils gleichzeitig brennende Anzahl von Bogen wird man auf 250 bis 300 schätzen dürfen. Der zugeführte Strom ist Gleichstrom, der von einer bemerkenswerten Maschine abgenommen wird, die ihn direkt mit einer Spannung bis zu 15000 Volt liefert. Bei dem Besuche F. Habers wurde mit 10000 Volt Spannung und 1,0 A. gearbeitet. Die Stromstärke pro Bogen beträgt danach 0,004 bis 0,0033 A. Die Zahl wechselt mit der Spannung und Stromstärke in ziemlich komplizierter Art, weil sie von der Zahl der gleichzeitig brennenden Bogen und damit von der Länge abhängt, bei der diese durchschnittlich abreißen. Es genügt, daß sie von der Größenordnung 10 bis 3 A. ist. Jede einzelne der festen Elektroden empfängt den Strom durch eine vorgeschaltete Selbstinduktionsspule, die in Oel liegt. Die Atmospheric

Products Co. legt Gewicht auf die Benutzung von Gleichstrom. Die Ergebnisse mit Wechselstrom haben wesentlich ungünstigere Resultate geliefert. Die Luft tritt in den Apparat nach Vortrocknung mit Chlorcalcium durch Zuführungsrohre oben und unten und geht in der Mitte nach einem Sammelkasten ab, aus dem sie in die Absorptionsapparate abgeführt wird."

Eine interessante Reaktion spielt sich bei der Glimmentladung in Stickstoff bei Gegenwart von Natrium ab; es bildet sich Stickstoffnatrium, welches sich in der Nähe der Anode als mehr oder weniger dunkel rotbrauner Beschlag niederschlägt[1]).

Nitrose, Nitrosylschwefelsäure, welche aus starker Schwefelsäure von 1,837 spez. Gew. hergestellt war und in 1 ccm 0,00316 g N^2O^3 enthielt, entwickelte bei der Elektrolyse[2]) anfangs an der Anode lebhaft Sauerstoff; an der Kathode schied sich in derselben Zeit weniger, vorwiegend aus Stickoxyd bestehendes Gas ab, doch hatte schon nach 1/2 Stunde die Gasentwicklung hier die Oberhand; die Stickoxydmenge nahm immer ab, so daß schließlich fast nur Wasserstoff entwickelt wurde, obwohl die Lösung noch reichlich Nitrosylschwefelsäure enthielt. Es wird dies dadurch erklärt, daß am positiven Pole eine Oxydation der Nitrose unter Bildung von Salpetersäure stattfindet, welche am negativen Pole dann wieder Nitrosylschwefelsäure liefert. Ammoniak oder Hydroxylamin waren nicht nachzuweisen. Wird Salpetersäure elektrolytisch reduziert, so entstehen als Endprodukte Ammoniak und Stickstoff[3]).

Unter geeigneten Umständen führt aber die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure in Schwefel- oder Salzsäuremischung zu hohen Ausbeuten an Hydroxylamin[4]). Dabei ist von größter Bedeutung das Kathodenmaterial. Am besten geeignet als solches hat sich Quecksilber, bezw. gut amalgamierte andere Metalle, erwiesen. Andere Kathodenmetalle liefern neben Hydroxylamin mehr oder weniger Ammoniak oder, wie mit Kupferschwamm überzogenes Kupfer, ausschließlich und quantitativ[5]) Ammoniak oder endlich, sie reduzieren die Salpetersäure überhaupt nicht z. B. Platin.

Darstellung. Reduktion von 20 g HNO^3 in schwefelsaurer Lösung. Ein mit Stromzuführungsvorrichtung versehener Bleibecher von 100 mm lichter Weite wird gut gereinigt und sorgfältig amalgamiert. Der Boden des Bechers wird mit einer Glasplatte bedeckt und auf denselben ein Porzellanbecher von 75 mm Durchmesser als Anodengefäß gestellt. Als Anode dient ein unten geschlossener Bleizylinder (bezw. eine Bleischlange) mit Einrichtung als Kühler. Die Kühlung der Kathode geschieht durch eine Kältemischung. Um die Porzellanzelle wird ein ringförmiger, automatisch im Kathodenraum auf und ab beweglicher Kühler gelegt. Der Anodenraum wird mit 50%iger Schwefelsäure beschickt, und wenn die Zelle sich vollgesaugt hat, werden in den Kathodenraum 170 ccm der gleichen Säure gefüllt. Nachdem Kühler und Rührer in Tätigkeit gesetzt, der Strom geschlossen und auf 24 A. reguliert ist, werden 20 g HNO^3 (30 ccm 50%ige Säure) aus einem Tropfapparat so eingetragen, daß dazu 2 Stunden er-

---

[1]) Zehnder, Wiedem. Ann. Phys. Chem. 52, p. 56, 1894.
[2]) Gurcman, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 7, p. 161, 1894.
[3]) R. Ihle, Zeitschr. f. phys. Chem. 19, p. 572 u. 577; s. a. Paul C. Freer und George O. Higley, Am. Chem. Journ. 21, p. 377, Chem. Centr. 1899 II, p. 8.
[4]) J. Tafel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, p. 289 (1902); patentiert Böhringer und Söhne; s. a. Ulsch, Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 546 (1897).
[5]) Suler, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 855 (1901).

forderlich sind. Nach ca. 40 Minuten weiterem Elektrolysieren sind nur noch Spuren Salpetersäure nachzuweisen. Man fällt alsdann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum genau aus und verdampft das Filtrat unter vermindertem Luftdruck zur Trockne. Der Rückstand besteht aus Hydroxylaminchlorhydrat und ca. 8% Chlorammonium; er wird durch einmaliges Umkristallisieren aus der Hälfte seines Gewichtes heißen Wassers gereinigt. Ausbeute an Hydroxylamin ca. 80% der angewandten HNO^3.

Bei Verwendung von Zinkkathoden zur Reduktion von Alkalinitrat wird die günstigste Ausbeute für Hydroxylamin bei einer 5%igen Lösung, 2 A. Stromdichte und 0° erhalten; das Maximum der Ammoniakausbeute erhält man bei derselben Stromdichte aus 15- bis 25%iger Lösung [1]).

Auch auf einem zweiten Wege gelingt es den Stickstoff der Luft zu binden; leitet man nämlich über hoch erhitztes Baryum- oder Calciumkarbid Stickstoff, so wird derselbe absorbiert, und es entstehen Baryum- bezw. Calciumcyanid, — die durch Alkalikarbonate in Alkalicyanide umgesetzt werden können — und Baryum- bezw. Calcium-Cyanamid. Wird letzteres mit Kohle und Chlornatrium bis zum Schmelzen erhitzt, so erhält man [2]) eine Masse, die als wirksamen Bestandteil Baryum- bezw. Calciumcyanid enthält, und dieses geht beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Ammoniak [3]) über:

$$Ca(CN)^2 + 3H^2O = CaCO^3 + 2NH^3.$$

Auch diese Reaktionen sind dem Vernehmen nach sehr aussichtsvoll.

Phosphor.

Der größte Teil der Weltproduktion an Phosphor wird im elektrischen Ofen erschmolzen. So arbeiten Albright und Wilson in Oldbury, England, die größte Phosphorproduzentin der Welt, und ihre Tochtergesellschaft, die Oldbury Chemical Co. in Niagara Falls, Newyork, mit einer monatlichen Produktion von ca. 13600 kg Phosphor; die Electrical Construction Co. in Wednesfield, „Elektron" in Griesheim, die Soc. d'Electrochimie in Paris u. s. w. Das Verfahren ist fast überall dasselbe und nach dem Vorgange von Parker, Robinson und Readman ausgebildet. In einem elektrischen Ofen [4]) wird ein inniges Gemisch von pulverisierten Phosphaten, Kohle und Sand in einem indifferenten Gasstrome zwischen an der Ofensohle horizontal angeordneten Kohleelektroden erhitzt; bald nach Stromschluß treten Phosphordämpfe auf, die in Kupfergefäßen unter Wasser kondensiert werden. Man sticht die Schlacke ab und füllt durch einen Einfülltrichter neues Material zu. Die Ausbeute beträgt 86% des Phosphorgehaltes.

Erwähnenswert scheint folgende Einrichtung der Electric Reduction Co.; dieselbe bringt nämlich etwa in der Mitte ihres Ofens [5]) einen Graphitstab an [6]), der elektrisch hoch erhitzt wird und durch Strahlung auf das auf der Ofensohle liegende Rohstoffgemisch wirkt.

---

[1]) Suler, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 855 (1901).
[2]) A. Frank u. Erlwein, U.S.A.P. Nr. 708333 von 1902.
[3]) A. Frank, D.R.P. Nr. 134289 von 1900; s. Chem. Zeitschr. 2, Kongreßnummer (Bericht über den V. internat. Kongreß für angew. Chem., Berlin 1903).
[4]) S. z. B. Jahrbuch f. Elektr. VIII, Halle a. S. 1902.
[5]) D.R.P. Nr. 107736 von 1898.
[6]) Zusatz D.R.P. Nr. 112832 von 1898.

Es soll dadurch das im Lichtbogen unvermeidliche Aufwallen der Beschickung und die Verunreinigung der Phosphordämpfe durch Kohlestaub vermieden werden.

Einen Tiegelofen aus Magnesiablöcken mit Kohlesohle und Chamottedeckel und vertikal angeordneter Kohleelektrode von Michalske hat die Anglo-American-Chemical-Co. für Erzeugung von gelbem und rotem Phosphor in kontinuierlichem Betrieb.

Ein weder neues noch empfehlenswertes Verfahren von Louis Dill[1]) glaubt besser zu arbeiten, wenn es aus den Phosphaten erst konzentrierte Phosphorsäure herstellt und diese in Kohlemischung im elektrischen Ofen zersetzt; ein bei oberflächlicher Betrachtung bestechendes Verfahren von Bradley und Jacobs[2]) will die Phosphorgewinnung mit derjenigen von Calciumcarbid verbinden, indem Phosphorit, Knochenasche etc. in bestimmtem Verhältnis mit Kohle im Lichtbogen erhitzt werden. Aus 310 Teilen Tricalciumphosphat und 200 Teilen Kohle sollen 192 Teile Calciumcarbid und 62 Teile Phosphor gewonnen werden. Das Calciumcarbid würde aber nach diesem Verfahren wegen seiner sehr großen Verunreinigung mit Phosphor ganz unverkäuflich sein. Neu ist dieser Gedanke übrigens auch nicht[3]).

Phosphide.

Strontiumphosphid, P^2Sr^3, durch Reduktion von reinem Strontiumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten, kristallisiert in rotbraunen, an feuchter Luft sich schnell ändernden Kristallen von $D = 2,68$; es schmilzt im elektrischen Ofen und wird durch Wasser unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt[4]). Verbrennt im Chlorstrom bei 30°.

Bariumphosphid, P^2Ba^3, in gleicher Weise wie die Strontiumverbindung zu erhalten, hat ähnliche Eigenschaften wie dieses. $D = 3,183$; verbrennt im Chlorstrom bei 90°[4]).

Calciumphosphid, P^2Ca^3 wird erhalten durch Reduktion von 310 Teilen Tricalciumphosphat mit 96 Teilen Kohlenstoff im elektrischen Ofen durch einen Strom von 950 A. und 45 Volt in 4 Minuten; ferner durch direkte Vereinigung von Phosphor und Calcium im Vakuum bei Rotglut. — Rotbraune Kristalle von $D_{15} = 2,51$, die im elektrischen Ofen schmelzbar sind. Wasserstoff wirkt bei 900° nicht ein; Wasser zerlegt es in H^3P, $Ca(OH)^2$ u. a.[5]).

Kupferphosphid, Cu^3P, wird im elektrischen Ofen aus Kupferphosphat und Kohle gebildet. — Kristallpulver von $D = 6,4$. Gibt im Wasserstoffstrom bei 1000° einen Teil des Phosphors ab; von Fluor wird es unter Erglühen und Bildung von Fluorphosphor und weißem, geschmolzenem Kupferfluorid angegriffen. In wässriger Salpetersäure, Königswasser und einem Gemisch von Salpeter-Flußsäure ist das Phosphid vollkommen löslich; die anderen Mineralsäuren, sowie die Halogene in der Kälte wirken wenig ein[6]).

Chromphosphid, CrP, erhält man im elektrischen Ofen, wenn man 100 Teile Kupferphosphid mit 10 Teilen Chromfeilicht (nach Moissan) 4 Minuten lang mit einem Strome von 900 A. und 45 Volt erhitzt und die bröckliche Reaktionsmasse mit konzentrierter Salpetersäure behandelt[7]); oder nach Parker durch Erhitzen von Chromphosphat mit Kohle eventuell unter Zusatz eines Flußmittels im elektrischen Ofen. — Matte graue, in Säuren (außer Salpeter-Flußsäure) unlösliche Kristalle.

Arsen.

Das Arsen läßt sich aus den Erzen, in denen es sehr häufig als Arsentrisulfid enthalten ist, in derselben Weise wie das Antimon durch

[1]) D.R.P. Nr. 105 049.
[2]) Engl. Patent; Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 332.
[3]) Joudrin, Journ. d. Chem. et de Pharm. 1897, p. 3.
[4]) A. Jaboën, Compt. rend. 129, p. 762 (1899).
[5]) Moissan, Compt. rend. 128, p. 784 (1899).
[6]) George Maronneau, Compt. rend. 128, p. 936 (1899) u. 130, p. 656 (1900).
[7]) Moissan, Compt. rend. 128, p. 784 (1899).

Behandlung mit Alkali-Sulfiden-Sulfhydraten oder Polysulfureten in Lösung bringen. Dazu werden die Erze gepulvert und mit der Lösung eines Alkalisulfhydrates ausgezogen, wobei sich folgende Gleichungen vollziehen:

$$As^2S^3 + 6\,NaHS = 2\,Na^3AsS^3 + 3\,H^2S,$$
$$As^2S^3 + 6\,KHS = 2\,K^3AsS^3 + 3\,H^2S,$$
$$As^2S^3 + 6\,NH^4.HS = 2(NH^4)^3AsS^3 + 3\,H^2S.$$

Die so gewonnene Lauge wird alsdann in genau derselben Weise wie es beim Antimon (S. 350) ausführlich beschrieben ist, der Elektrolyse unterworfen, wobei der an der Kathode sich abspielende Fällungsprozeß folgenden Gleichungen entspricht:

$$2\,Na^3AsS^3 + 6\,H = As^2 + 6\,NaHS,$$
$$2\,K^3AsS^3 + 6\,H = As^2 + 6\,KHS,$$
$$2(NH^4)^3AsS^3 + 6\,H = As^2 + 6\,NH^4HS.$$

Man gewinnt, wenigstens theoretisch, so sämtliches Arsen und gleichzeitig die Anfangslauge zurück, welche zur Aufnahme von Schwefelarsen neuen Mengen Erzklein zugeführt wird.

Da die Reaktionen nicht so glatt verlaufen, wie es die obigen Formelgleichungen andeuten, so wird natürlich ein Teil der Sulfhydrate während der Prozesse verbraucht, der periodisch ersetzt werden muß[1]).

Im übrigen sei auf das Antimon verwiesen.

Eine praktische Bedeutung kommt diesem Verfahren bisher nicht zu; seiner technischen Durchführung dürften sich auch nicht unerhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Dagegen ist ein Verfahren von Westmann[2]), welches den hüttenmännischen Prozeß in einen langen, schmalen elektrischen Ofen verlegt, von praktischer Bedeutung. Dasselbe ist speziell für die Arsenerzlager Nordamerikas von Wert, deren Erze reich sind an Gold, Silber, Nickel, Kobalt und anderen Metallen, die bisher wegen des Arsengehaltes nicht verwertet worden sind. Westmann sublimiert das Arsen aus dem Arsenkies (FeAsS mit 46,1% As) bezw. aus dem Arsenikalkies (mit 63 bis 72,8% As) unter Zuschlag von Schwefeleisen in einer Stickstoffatmosphäre durch elektrische Erhitzung heraus und erhält so einen an Gold, Silber etc. sehr angereicherten „Stein", der leicht weiter zu verhütten ist. Den Ofen zeigt Fig. 208[3]). Das von der Gangart möglichst befreite Erz gelangt durch den luftabschließenden Fülltrichter T auf den Ofenherd und stellt hier, da es auch kalt genügend leitfähig ist, die Verbindung zwischen den Eisenelektroden K her. Der aus Luft durch Verbrennen von Arsen gewonnene Stickstoff wird durch die umkehrbare Pumpe P in der Richtung der Pfeile durch den Ofen getrieben und nimmt dabei den Arsendampf zu den Kondensatoren C mit. Werden letztere an der einen Seite des Ofens zu warm, so wird die Pumpe umgestellt, und die Kondensatoren an der gegenüberliegenden Ofenseite treten in Funktion; der Stickstoff tritt an diesen wieder zur Pumpe u. s. w., zirkuliert also in dem System fortwährend. Die Kondensatoren können

---

[1]) Siemens & Halske, D.R.P. Nr. 67973.
[2]) Engl. Pat. Nr. 17027 von 1900.
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 777 (1901).

geöffnet und entleert werden, der geschmolzene „Stein" wird von Zeit zu Zeit abgestochen.

Versuche mit diesem Ofen sind von C. Hering[1] [2]) gemacht worden. Der Strom betrug 4000 bis 8400 A. Wechselstrom mit einer Frequenz von 120 und 12 bis 22 Volt. In einem kleinen Ofen wurden für die Verarbeitung einer Tonne Erz 1140 Kilowattstunden gebraucht; bei größeren Oefen dürfte man mit 1000 Kilowattstunden

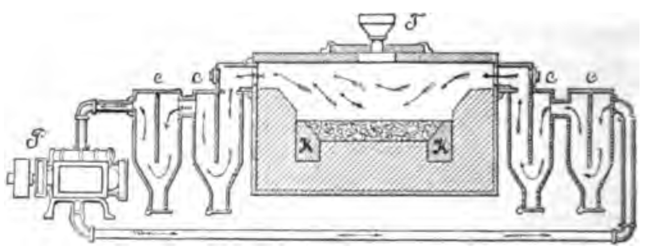


Fig. 208. Westmanns Ofen zur Reduktion von Eisenerzen.

pro Tonne auskommen. Nach den Kraftpreisen am Niagara berechnen sich bei 90%igem Arsenausbringen die Kraftkosten pro 1 kg Arsen zu 2 Pfennigen.

Westmanns Verfahren ist in den Besitz der Arsenical Ore Reduction Comp. of Newark N. J. übergegangen.

Scheeles Grün, Mineralgrün, arsenigsaures Kupfer, $Cu^2As^2O^6 + 2H^2O$, kann nach folgendem Verfahren[3]) elektrolytisch gewonnen werden: In ein Bad, welches mit einer 8%igen Lösung von Natriumsulfat gefüllt ist, bringt man Platten aus Kupfer und leitet den Strom durch. Das Bad wird durch eine Dampfschlange erhitzt und in dasselbe ein mit arseniger Säure gefülltes Säckchen eingehängt. Durch die Wirkung des Stromes bildet sich an der Kathode Natriumhydroxyd, welches nach und nach das Arsentrioxyd auflöst. An der Anode bildet sich Kupfersulfat, welches durch das arsenigsaure Natron als Scheeles Grün gefällt wird, während Natriumsulfat regeneriert wird. Durch zeitweises Einhängen neuer Kupferplatten und frisches Füllen der Säckchen mit Arsentrioxyd wird der Prozeß kontinuierlich.

Man braucht auf 100 g Kupfer 100 g Arsentrioxyd. Eine Pferdekraftstunde löst 150 g Kupfer und erzeugt 200 bis 225 g Grün.

Ersetzt man das Arsentrioxyd durch Arsensäure, so erhält man nach demselben Verfahren Mitis Grün, arsensaures Kupfer. Da die Arsensäure sehr leicht von Wasser aufgenommen wird, so gibt man sie in Lösung nach und nach ins Bad.

Auf 100 g Kupfer kommt ein Verbrauch von 125 g Arsensäure.

Antimon.

Das Antimon findet sich in größeren Mengen in der Natur als Grauspießglanz; das darin enthaltene Antimontrisulfid Sb^2S^3 bildet mit Schwefelalkalien lösliche Doppelsalze, so daß man auf diese Weise selbst arme Erze noch lohnend ihres Antimongehaltes berauben kann. Eine solche Lösung ist zur elektrolytischen Gewinnung von Antimon geeignet.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 777 (1901).
[2]) Berg-Hüttenm. Ztg. 1901, p. 614.
[3]) Elektrochem. Zeitschr. 1894, p. 87.

Siemens & Halske haben auf die angedeuteten Reaktionen ein Verfahren begründet, um Antimon aus Erzen mit Hilfe des elektrischen Stromes abzuscheiden[1]).

Das fein gemahlene, schwefelantimonhaltige Erz kommt aus der Mühle A (Fig. 209)[2]) in das mit Rührwerk versehene Extraktionsgefäß B. Dieses enthält die Lösung eines Alkalisulfhydrates, welches im stande ist, nach folgenden Gleichungen die Schwefelverbindungen des Antimons aus ihren gepulverten Erzen in Lösung zu bringen:

$$Sb^2S^3 + 6\,NaHS = 2\,Na^3SbS^3 + 3\,H^2S,$$
$$Sb^2S^3 + 6\,KHS = 2\,K^3SbS^3 + 3\,H^2S,$$
$$Sb^2S^3 + 6\,NH^4HS = 2\,(NH^4)^3SbS^3 + 3\,H^2S.$$

Die gewonnene Lauge wird in der Nutsche D^1 vom extrahierten Erzrückstand getrennt und kommt, nachdem sie in einem Behälter C gesammelt wurde, in die Kathodenabteilungen eines elektrolytischen Fällungsgefäßes D, welches durch Diaphragmen in mehrere negative Abteilungen a und mehrere positive Kammern b geteilt ist. Diese Diaphragmen sollen dem Durchgange des Stromes möglichst wenig

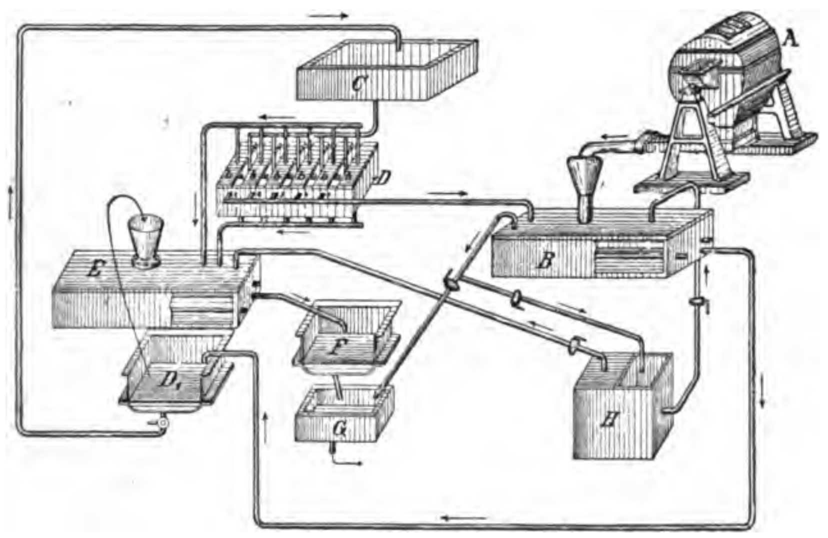


Fig. 209. Antimon- (und Arsen-) Gewinnung nach Siemens & Halske.

Widerstand entgegensetzen, dagegen die Diffusion der beiden, in den Elektrodenabteilungen vorhandenen Elektrolyte nach Möglichkeit verhindern. Das wird am besten durch rasche Zirkulation und Anwendung kolloidaler Scheidewände, wie z. B. in Gelatine gekochter Asbestpappe erzielt.

Die positiven Abteilungen dieses Fällungsgefäßes sind gasdicht geschlossen und enthalten unlösliche Anoden aus Kohle, Platin od. dergl., während die negativen Abteilungen offen und mit Metallplatten aus Kupfer oder Antimon als Kathoden versehen sind.

[1]) D.R.P. Nr. 67 973.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, p. 291.

Der durch den Strom an den Kathoden hervorgerufene Fällungsprozeß läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$2 Na^3SbS^3 + 6 H = Sb^2 + 6 NaHS;$$
$$2 K^3SbS^3 + 6 H = Sb^2 + 6 KHS,$$
$$2 (NH^4)^3SbS^3 + 6 H = Sb^2 + 6 NH^4HS.$$

Theoretisch — jedoch nicht praktisch — wird das Antimon vollständig gefällt und zugleich die Anfangslauge zurückgewonnen, welche wieder neues Schwefelantimon aus den Erzen aufnehmen kann; diese Lauge kehrt daher durch 1, 2, 3, 4, 5 wieder in das Rührwerk B zurück und wird hier mit frischem Erzklein vermischt.

Der in den Anodenabteilungen kreisende Elektrolyt richtet sich nach den nach der Extraktion des Antimons fallenden Erzrückständen. Enthalten letztere Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Zink, Kobalt, Nickel, so kann man als Anodenflüssigkeit ein Alkalichlorid, wie Kalium-Natrium-Ammonium-Chlorid, verwenden, welches bei der Elektrolyse sei es gasförmiges, sei es in der Lauge gelöstes Chlor entwickelt, das in einem zweiten Rührwerke E mit dem auf der Nutsche D^1 zurückbleibenden Erzrückstande zusammengebracht wird, wobei die oben erwähnten Metalle in Lösung gebracht und auf der Nutsche F von der Gangart getrennt werden.

Die Kupfer, Gold, Silber, Wismut, Zink, Kobalt, Nickel enthaltende Lösung wird mit dem nach den ersten obigen Gleichungen entwickelten Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des betreffenden, in größerer Menge vorhandenen Metalles behandelt.

Ist auf derartige Metalle in den Erzen nicht Rücksicht zu nehmen, so kann das Chlor anderweitige Verwendung, z. B. zum Bleichen finden oder in den Anodenabteilungen mittels eines passend gewählten Elektrolyten ein den Orts- und Betriebsverhältnissen entsprechender Oxydationsprozeß eingeleitet werden.

Die zur Einleitung dieses Prozesses wie zum Ersatze der sich ergebenden Verluste notwendigen Mengen von Schwefelalkalien und Chlor werden in einem elektrolytischen Apparate H durch Zerlegung von Alkalichloriden und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Kathodenabteilung gewonnen.

Es ist selbstverständlich, daß dieses Verfahren in derselben Weise auf künstliches Schwefelantimon angewendet werden kann; so z. B. ist es geeignet, um aus im Kupferhüttenbetriebe fallenden Steinen und Speisen das Antimon zu extrahieren und abzuscheiden, indem man dieselben aufschließt, das Antimon als Sulfuret fällt und dieses der Elektrolyse unterwirft. Weisen dabei die Steine und Speisen etc. einen hohen Prozentgehalt an Schwefel auf, so kann man dieselben auch direkt durch Behandlung mit Schwefelalkalien in Lösung bringen[1]) [2]).

Die obigen Gleichungen geben kein ganz zutreffendes Bild von dem Chemismus der Reaktion, denn erfahrungsgemäß tritt in dem Maße, wie Antimon ausgeschieden wird, eine Anreicherung des Elektrolyten an Schwefel ein, welche zur Polysulfidbildung und zur Auflösung von bereits abgeschiedenem Antimon führt. Dieser Uebelstand soll sich nach Izart und Thomas[3]) dadurch beheben lassen, daß man

[1]) S. auch Engelhardt, U.S.A.P. Nr. 513619.
[2]) Cf. Vortmann u. Spitzer, D.R.P. Nr. 73826; s. auch Zinn.
[3]) L'Électricien 1902, p. 307, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 710 (1902).

ein Diaphragma einschaltet und dann in den Kathodenraum die Lösung des Antimonsulfids in Schwefelnatrium und in den Anodenraum Natronlauge bringt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird noch ein Ammonsalz zugegeben. Die Formelgleichungen nehmen dann folgende Gestalt an:

$$Sb^2S^3 + 3Na^2S = 2SbS^3Na^3,$$
$$2SbS^3Na^3 = Sb^2 + S^3 + 3Na^2S \text{ (Kathodenraum)};$$
$$\left.\begin{array}{l} 3H^2O = 6H + 3O \\ 6NaOH + 3S + 6H = 3Na^2S + 6H^2O \end{array}\right\} \text{Anodenraum.}$$

In dieser Form soll der Prozeß auf der Hütte von Cassagnac ausgeführt werden.

Borchers[1]) verwendet als Zersetzungszellen eiserne Gefäße beliebiger Form, welche gleichzeitig als Kathoden dienen. Nimmt man dazu ein Gefäß von viereckigem Durchschnitt, so kann man die Kathodenfläche durch Einhängen von Eisenplatten vergrößern; zwischen je zwei Eisenplatten wird, isoliert vom Eisen, eine Bleiplatte eingehängt. Das eiserne Gefäß und sämtliche Eisenplatten werden mit dem negativen Pole, sämtliche Bleiplatten mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden. Die Gegenwart der Schwefelverbindungen verhindert die Lösung von Blei, ebenso verhindert dieselbe die Bildung größerer Mengen Bleisuperoxyd an der Anode, da dasselbe im Entstehungsmomente reduziert wird.

Zur Zersetzung ist für jede Zelle bei einer Stromdichte von 40 bis 50 A. pro Quadratmeter eine Spannung von 2 bis 2,5 Volt erforderlich.

Das „Elektrolytantimon" nach dem Verfahren von Siemens & Halske besteht aus dichten, bis 2 mm dicken grauen Platten, die an der Elektrolytseite mäßige Streifen- und Knollenbildung zeigen, während die Rückseite glatt, stellenweise silberweiß und metallisch erscheint. Der Bruch ist kristallinisch und silberweiß. Die Platten sind schwach gebogen und sehr spröde, so daß sie sich leicht zerbrechen und pulvern lassen. Das Antimon ist sehr rein und für die meisten Zwecke direkt brauchbar, wie folgende Tabelle zeigt[2]):

	Elektrolytantimon direkt gewonnen	Regulus aus Elektrolytantimon	Regulus aus raffiniertem Schachtofenantimon
As	—	—	Spur
S	0,288 %	0,0001 %	0,1000 %
Fe	0,008 „	0,0046 „	0,0100 „
Pb + Cu	Spur	0,0084 „	0,0303 „
Na	0,014 „	—	—
Sb	99,690 „	99,9869 „	99,8587 „

In Lixa bei Oporto war eine Zeitlang eine **elektrolytische Raffination** von Rohantimon in Betrieb, die aber wegen zu hoher Kosten wieder aufgegeben worden ist[3]). Man löste in einer konzentrierten, mit Salzsäure stark angesäuerten Alkalichlorid-(Natrium-Kalium-

[1]) Borchers, Elektrometallurgie 1891.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 524.
[3]) J. H. Vogel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, p. 327. — Sanderson, D.R.P. Nr. 54219 von 1890; s. a. Gold.

Ammonium-Chlorid-)Lösung die sog. Antimonbutter, wodurch man eine gegen viel Wasser sehr beständige Antimonchloridlösung erhielt, welche als Elektrolyt diente. In dieselbe wurden goldhaltige Antimonplatten als Anoden eingehängt. Beim Durchfließen des Stromes trat allmählich Lösung der Anoden ein, das Antimon wurde auf den Kathoden niedergeschlagen, während die Goldteilchen niedersanken.

Das Antimon wurde gesammelt, gewaschen, getrocknet und zusammengeschmolzen. Ob dasselbe rein gewesen ist, wird leider nicht angegeben; die Versuche Gores, welche ihn zur Entdeckung des explosiven Antimons (s. den historischen Teil) führten, lassen das kaum wahrscheinlich erscheinen.

Neuerdings ist eine größere Versuchsfabrik in Banya in Ungarn für elektrolytische Antimongewinnung errichtet worden. Zur dauernden Ausführung ist indessen noch keines der beschriebenen Verfahren gekommen.

Vanadin

hat Moissan in seinem elektrischen Ofen durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle unter der Hitzewirkung des Flammenbogens darzustellen versucht. Die Reaktion ging nur sehr schwierig von statten; es bedurfte eines Stromes von 1000 A. und 70 Volt. Das Metall wurde nicht rein erhalten, sondern enthielt wechselnde Mengen — bis 25% — Kohlenstoff[1]).

Zur Herstellung eines möglichst kohlenstofffreien Metalles bediente sich Moissan[2]) des Vanadiumpentoxyds, welches er in einer Kohleröhre 2 Minuten lang in einer Wasserstoffatmosphäre einem Strom von 1000 A. und 60 Volt aussetzte. Das Metall enthielt nur noch 5% Kohlenstoff, war von weißer Farbe, veränderte sich an der Luft nicht, wurde aber von Säuren angegriffen. Das spezifische Gewicht wurde bei 20° zu 5,8 gefunden. Das Vanadin legiert sich im elektrischen Ofen mit anderen Metallen, namentlich leicht mit Aluminium, dann auch mit Eisen und mit Kupfer.

Elektrolytisch wird Vanadin bequem in zusammenhängender, metallisch glänzender Schicht erhalten, wenn Vanadinsäure-Anhydrid V^2O^5 mit überschüssiger Natronlauge gekocht und mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird. — Man elektrolysiert mit 1,88 Volt und 180 bis 200 A./qm bei 80°. Bei anderen Stromdichten bilden sich amorphe Niederschläge eines rotbraunen Oxyds neben dem Metall. Die Lösung enthält am besten 28,5 g Vanadin auf 4,5 l. Als Anode dient Kohle, als Kathode Platin[3]).

H. Procter Smith stellt Vanadineisen[4]) aus spanischen Vanadinbleierzen (mit ca. 34,1% PbO, 1,5% PbS, 11,5% V^2O^5, 14,6% Fe^2O^3, 35,7% SiO^2 etc.) dar, indem er dieselben zunächst mit Kaliumbisulfat aufschließt. Die erkaltete Schmelze wird ausgelaugt und dadurch $PbSO^4$ und SiO^2 abgeschieden. Das Filtrat wird mit Natronlauge gefällt und durch Filterpressen gedrückt. Der Filter-

[1]) Compt. rend. **116**, p. 1225.
[2]) Daselbst **122**, p. 1297 (1896).
[3]) Sherard Cowper-Coles, Chem. News **79**, p. 147.
[4]) Journ. chem. Ind. 1901, p. 1183.

kuchen enthält 18% V^2O^5, 77,5% Fe^2O^3, 1,4% SiO^2, 3,2% Wasser. Acht Teile trockenes Oxyd werden mit fünf Teilen Holzkohle und zur Vervollständigung der Reduktion mit einem Teil Aluminium in Stücken im Lichtbogenofen verschmolzen. Man erhält eine Legierung mit 16% Vanadin, 70% Eisen, 2% Silicium und 12% Aluminiumkarbid etc.

Vanadin und Vanadineisen werden neuerdings, vorläufig allerdings in beschränktem Maße, als Zusatz zum Stahl für Panzerplatten etc. verwendet. Vanadinstahl ist nach dem Härten sehr hart, dagegen sehr weich, wenn er ausgeglüht wird.

Niob.

Niobsäure stellte H. Moissan[1]) durch Erhitzen einer Mischung von fein gepulvertem Niobit (83,20% Niob- und -Tantalsäure, 7,58% Fe, 3,82% Mn und etwas SiO^2) mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen durch einen Strom von 1000 A. und 50 Volt in 7 bis 8 Minuten dar. Sämtliches Mangan und der größte Teil vom Eisen und Silicium verflüchtigten sich; die Schmelze wurde in reiner Flußsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und die filtrierte Lösung mit Fluorkalium-Fluorwasserstoff behandelt. Es schied sich dabei ein Niederschlag von Kaliumfluotantalat und -fluoxyniobat ab, die voneinander getrennt wurden durch Auskochen mit Wasser, worin das Tantalat unlöslich ist, worauf das Kaliumfluoxyniobat in Niobsäure verwandelt ward.

Wird ein der Formel $Nb^2O^5 + 5C = 2Nb + 5CO$ entsprechendes Gemisch von 82 Teilen Niobsäure und 18 Teilen Zuckerkohle im elektrischen Ofen 3 Minuten durch einen Strom von 600 A. und 50 Volt erhitzt, so entsteht eine geschmolzene Masse von metallischem Bruch, welche Glas und Quarz ritzt und erst oberhalb 1800° schmilzt. Diese Schmelze enthält neben Niobium in chemischer Bindung 2,5 bis 3,4% Kohlenstoff, doch keinen Graphit. Sie ist gegen Wasserdampf und Säuren äußerst beständig, wirkt stark reduzierend und verbrennt leicht im Sauerstoffstrom zu einer festen Säure.

Tantal.

Aus Niobit gewonnene (s. o. bei Niob) Tantalsäure wurde von Moissan[1]) mit einer ungefähr der Gleichung

$$Ta^2O^5 + 5C = 2Ta + 5CO$$

entsprechenden Menge Zuckerkohle 10 Minuten lang in einem elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 800 A. und 60 Volt erhitzt und dadurch Tantal als geschmolzene Masse mit kristallinischem Bruch erhalten, das im besten Falle noch 0,5% C enthielt. Dasselbe besaß die Dichte 12,79, ritzte Glas und Bergkristall, erwies sich als unschmelzbar im Knallgasgebläse, worin es aber langsam zu Tantalsäure verbrannte. Als feines Pulver verbrennt es bei gewöhnlicher Temperatur im Fluorgas unter Bildung eines Fluorürs; Chlor beginnt bei 150° einzuwirken und bewirkt bei 250° Erglühen und Bildung

[1]) H. Moissan, Compt. rend. 133, p. 20 (1901).

eines orangegelben Chlorürs. Brom beginnt erst bei Dunkelrotglut zu reagieren, Jod noch nicht bei 600°.

Das Tantal ist ein kräftiges Reduktionsmittel, doch steht es darin dem Niob, mit dem es sonst die größte Aehnlichkeit besitzt, nach[1]).

Bor.

Calciumborid, CaB^6 [2]), wird durch Erhitzen eines Gemisches von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein gepulverter Zuckerkohle im elektrischen Ofen (900 A. 45 Volt) erhalten. Das Produkt wird mit verdünnter, dann siedender konzentrierter Salzsäure behandelt und mit Wasser gewaschen. Von dem Rückstand wird eine organische Substanz abgeschlämmt, eine andere durch Aether und Toluol gelöst, worauf das Borid mit Flußsäure behandelt, darauf mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und getrocknet wird. Es enthält dann noch etwas Graphit und Borkohlenstoff. — Das Calciumborid CaB^6 ist ein glänzendes, mikro-kristallinisches schwarzes Pulver; $D_{15} = 2{,}33$. Es ritzt Bergkristall und Rubin; beim Erhitzen im elektrischen Ofen schmilzt es zu einer homogenen Masse mit kristallinischem Bruch. Wasserstoff ist bei Rotglut ohne Einwirkung; Fluor greift es in der Kälte, Chlor bei Rotglut an. Bei Rotglut verbrennt es in Luft wie in Schwefeldampf. Wasser wird unter Entwicklung von Wasserstoff erst bei 1000° zersetzt, während das geschmolzene (borärmere?) Borid schon bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser unter Bildung von Wasserstoff angegriffen wird. Salpetersäure wirkt stark ein, ebenso zeigen geschmolzenes Kaliumkarbonat, -disulfat und -hydroxyd, sowie Bleioxyd, Kaliumnitrat und ähnliche Oxydationsmittel bei Rotglut heftige Einwirkung; Bromwasserstoff dagegen reagiert träge.

Strontiumborid, SrB^6, entsteht analog dem Calciumborid aus Strontiumborat, Aluminium und Kohle. $D_{15} = 3{,}28$. Es ritzt Bergkristall leicht. Seine chemischen Eigenschaften gleichen denen der entsprechenden Calciumverbindung, nur wirkt Fluor erst in der Wärme ein[2]).

Baryumborid, BaB^6, entsteht im elektrischen Ofen aus Baryumborat, Aluminium und Kohle wie das Calciumborid, nur leichter und in größerer Ausbeute. Es stellt kleine, regelmäßige Kristalle von $D_{15} = 4{,}36$ dar, ist sehr hart, ritzt Bergkristall und Rubin, aber nicht Diamant. Die chemischen Eigenschaften gleichen denen des Calciumborids[2]).

Die Boride des Zirkons, Chroms, Wolframs und Molybdäns Zr^3B^4, CrB, WB^2, Mo^3B^4 entstehen im elektrischen Ofen bei 200 bis 275 A. und 60 bis 70 Volt aus Mischungen der Metalle mit Bor. Es sind harte, kristalline, spezifisch schwere Körper, die sehr hoch schmelzen und durch Säuren nicht leicht angegriffen werden. Die Boride des Kupfers und Wismuts waren nicht zu erhalten[3]).

Zirkonborid, Zr^3B^4, bildet tafelförmige, durchscheinende bis durchsichtige Kristalle. D = 3,7; Härte = 8.

Chromborid, CrB. D = 5; Härte = 8.

Wolframborid, WB^2, mikroskopische Oktaëder. D = 9,6; Härte = 8.

Molybdänborid, Mo^3B^4. D = 7,105; Härte = 9.

Nickelborid, NiB, wird erhalten[4]), wenn man im elektrischen Ofen in einem mit etwas Bor ausgefütterten Kohletiegel Nickelstückchen, die mit etwa 1/10 ihres Gewichtes gepulverten Bors vermischt sind, ca. 5 Minuten lang einem Strom von 300 A. und 50 Volt aussetzt. Das kristallinische Rohprodukt wird mit Salzsäure behandelt, und so das Borid in glänzenden Kristallen — meist in Prismen — gewonnen, welche durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und schnell im Trockenschrank getrocknet werden; feuchte Luft greift, namentlich bei Gegenwart von Kohlendioxyd, die Kristalle an. Das spez. Gew. beträgt bei 18° 7,39. Das Borid ritzt Quarz schwer und ist magnetisch.

Chlor wirkt oberhalb Rotgluthitze unter Feuererscheinung und Bildung von Borchlorid und eines gelben Sublimates, Brom wenig energisch bei beginnender

---

[1]) H. Moissan, Compt. rend. **134**, p. 211 (1902).

[2]) H. Moissan, Compt. rend. **125**, p. 629.

[3]) Tucker u. Moody, Proc. chem. soc. **17**, p. 129 (1901); Journ. chem. soc. London **81**, p. 14 (1902).

[4]) Moissan, Compt. rend. **122**, p. 424 (1896).

Rotglut ein; Jod ist bei der Temperatur des schmelzenden Glases fast ohne Wirkung. Salzsäure reagiert wenig, Salpetersäure lebhaft, Königswasser sehr heftig auf das Borid; konzentrierte heiße Schwefelsäure entbindet Schwefeldioxyd, während verdünnte Schwefelsäure wirkungslos ist.

Kobaltborid, CoB[1]), wird nach derselben Methode dargestellt und bildet glänzende Prismen vom spez. Gew. 7,25 bei 18°. Es ist in seinen Eigenschaften der Nickelverbindung völlig gleich, nur entsteht bei der Einwirkung von Chlor ein blaues Sublimat.

Natriumperborat, $NaBO^3 + 4H^2O$, entsteht bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung des Natriumorthoborats in kleinen, wenig löslichen Kristallen[2]). Ebenso entsteht das Ammoniumperborat $NH^4BO^3 + H^2O$, das aber viel leichter löslich ist und aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol gefällt werden muß[3]).

Die Perborate sind sehr energische Oxydationsmittel. Sie zersetzen sich auch bei Ausschluß von CO^2 innerhalb eines Jahres — das Natriumsalz zu 30 %, das Ammoniumsalz fast völlig. Durch Elektrolyse werden die Perborate unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzt[3]).

Kohlenstoff.

Moissan machte beim Experimentieren mit seinem elektrischen Ofen (S. 294) eine Reihe wichtiger Entdeckungen, die er den hohen, durch elektrische Einflüsse allein zu erreichenden Hitzegraden zu danken hatte. Mit Strömen von 450 A. und 70 Volt gelangte er zu Temperaturen von ca. 3000°. Bei 2500° kristallisieren Kalk, Strontian, Magnesia; die Oxyde des Nickels, Kobalts, Mangans, Chroms, Aluminiums etc. wurden in kurzer Zeit reduziert; aus Tonerde mit etwas Chromoxyd ließ sich Rubin darstellen u. s. w.

Bei 3000° schmolz der Kalk; so benutzte Moissan einen in Kalk eingelagerten Kohlezylinder und stellte den Tiegel auf Magnesia; der Lichtbogen springt zwischen zwei Kohlenstiften von 30 mm Dicke über. Wird so die Temperatur bis auf 3500° gesteigert, so gelingt es, den Kohlenstoff zu verflüchtigen[4]). Diesen interessanten Versuch führt Moissan so aus, daß er ein Rohr aus Kohle von einem inneren Durchmesser von ca. 1 cm in einen elektrischen Schmelzofen bringt und dasselbe durch einen starken Strom — 2000 A. und 80 Volt — erhitzt; das Innere des Rohres bedeckt sich dann rasch mit einer leichten, schwammigen, schwarzen Masse, welche durch Kondensation von Kohlenstoffdampf entstanden ist.

Noch deutlicher sichtbar wird dieser Dampf, wenn man in die Mitte des stark erhitzten Kohlerohres kristallisiertes Silicium in einem Schiffchen bringt. Man sieht das Silicium schmelzen, dann sieden und schließlich steigen Dämpfe auf, welche sich mit den Kohlenstoffdämpfen, die sich vom oberen Teile der Röhre herabsenken, vereinigen. Es bildet sich zwischen dem Schiffchen und der Röhre ein Netz von feinen Nadeln von Siliciumkohlenstoff (s. u. Karborundum), das durch direkte Vereinigung der Dämpfe der beiden Elemente entstanden ist.

Die systematische Untersuchung führte Moissan zu dem Ergebnisse, daß sowohl im luftleeren Raume wie bei gewöhn-

[1]) Moissan, Compt. rend **122**, p. 424 (1896).
[2]) S. Tanatar, Zeitschr. phys. Chem. **26**, p. 132.
[3]) Tanatar, Daselbst **29**, p. 162 (1899).
[4]) Compt. rend. **115**, p. 1273; **116**, p. 1222 u. 1225; **117**, p. 679. — L'Électricien **1894**, **204**, p. 346 u. 1895, **210**, p. 8. — Compt. rend. **119**, p. 776.

lichem Drucke der Kohlenstoff aus dem festen Zustande in den gasförmigen mit Uebergehung des flüssigen Zustandes übergeht; sowie daß stets, wenn gasförmiger Kohlenstoff zu fester Form sich kondensiert, Graphit entsteht; ebenso geht auch Diamant bei hoher Temperatur in Graphit über, so daß Graphit bei hoher Temperatur und gewöhnlichem Drucke die feste Form des Kohlenstoffs ist.

Unter erhöhtem Druck scheint die Kohle indessen doch schmelzbar zu sein. Moissan beobachtete Anzeichen dafür und Majorana[1]) schweißte zwei Kokszylinder von 25 mm Durchmesser, die unter 11000 Atm. Druck zusammengepreßt waren, durch 10maliges, je 4 bis 5 Stunden währendes Erhitzen mit 2500 A. auf 2000° zusammen.

Der Graphit aber existiert in verschiedenen Varietäten, die Moissan herstellte, einmal durch Einwirkung hoher Temperatur auf Kohlenstoff, sodann durch Kristallisation desselben aus geschmolzenen Metallen, stets im elektrischen Ofen.

Der Graphit ist entweder amorph oder kristallisiert; so bildet Graphit aus Diamant glänzend schwarze, kurze, massige, unregelmäßige Kristalle; Graphit aus Aluminium wurde in Gruppen kleiner Kristalle von großem Glanze, aus Mangan in glänzenden, ziemlich großen Kristallen des hexagonalen Systems erhalten; Graphit aus Wolfram, Molybdän, Uran kristallisiert in kleinen, glänzenden, schwarzen Kristallen; aus Zirkon ist er ein unregelmäßiger Filz; aus Vanadin, dem am schwersten schmelzbaren Metalle, das im elektrischen Ofen behandelt wurde, erstand der Graphit meist amorph.

Ebenso ging der Kohlenstoff an den Enden der Elektroden in amorphen Graphit über, während er am kälteren Teile der Röhre glänzend und kristallisiert war. Zuckerkohle und Holzkohle lieferten ebenfalls amorphen Graphit.

Der Graphit verschiedener Herkunft zeigte auch ein verschiedenes spezifisches Gewicht; dasselbe schwankte zwischen 2,1 und 2,25. Seine Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt nahe bei 660°.

Die Beständigkeit des Graphits steigt mit der Temperatur, bei welcher er gewonnen wird; das geht aus dem größeren oder geringeren Widerstande hervor, mit welchem er in Graphitsäure übergeht. In demselben Maße wie der Schmelzpunkt des Metalles, aus dem der Graphit sich abscheidet, steigt, wächst auch die Schwierigkeit der Umwandlung in Graphitsäure. Es ist also durch eine Temperaturerhöhung möglich, leicht angreifbaren Graphit in widerstandsfähigen umzuwandeln.

Daß es verschiedene Arten des Graphits geben muß, ist schon von verschiedenen Forschern, welche scharf ausgeprägte Unterschiede auffanden, erkannt worden; namentlich fand man, daß es Graphite gibt, welche unter der Behandlung mit gewissen chemischen Reagentien, wie konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpeterschwefelsäure, Schwefelsäure und Kaliumbichromat bezw. Schwefelsäure und Kaliumchlorat sich wie Rhodanquecksilber beim Erhitzen wurmförmig aufblähen, wobei sie ihr Volumen oft um das Hundertfache vergrößern.

---

[1]) Atti dell Acad. dei Lincei 9, p. 224 (1900).

Luzy[1]) untersuchte daraufhin die natürlichen Graphite und stellte fest, daß eine Reihe derselben nach Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure oder auch mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure die Aufblähungserscheinungen zeigen, die anderen nicht.

Moissan[2]) ist es nun auch gelungen, die aufblähbare Form des Graphits in seinem elektrischen Ofen herzustellen, indem er geschmolzenes Gußeisen mit Wasser abschreckte; die Oberfläche des Eisens enthielt dann gewöhnlichen Graphit, während in geringer Tiefe erhebliche Mengen aufschwellbaren Graphits enthalten waren. Besser noch ist zur Herstellung desselben Platin geeignet. Man schmilzt ca. 200 g Platin mittels des elektrischen Ofens im Kohletiegel ca. 5 Minuten lang und löst dann das Metall in Königswasser, wobei etwa 1,45 % Rückstand verbleiben. Derselbe ist schiefergrau, besteht aus einzelnen oder meist übereinander getürmten, sechseckigen Blättern, hat die Dichte 2,06 bis 2,08 und verbrennt im Sauerstoff bei 575°. Er schwillt oberhalb 400° wie Rhodanquecksilber auf und liefert dabei lockeren Graphit, der durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein schön grünes Graphitoxyd liefert, das nach einer zweiten Behandlung gelb wird. Das mittels Platin hergestellte Präparat ist frei von Wasserstoff und hinterläßt ca. 1 % platinhaltige Asche. Moissan hält es für möglich, daß die Erscheinung des Aufblähens auf eingeschlossenen, amorphen Kohlenstoff oder auf durch die Salpetersäure entstandenes Graphitoxyd zurückzuführen ist.

Mit Hilfe seines elektrischen Ofens ist es Moissan auch geglückt, amorphe Kohle in die Form des Diamanten überzuführen[3]).

Dazu verfuhr er folgendermaßen: Er schmolz 200 g weiches Eisen, führte in die Schmelze rasch einen kleinen, mit gepreßter Zuckerkohle gefüllten Eisenzylinder ein, nahm den Tiegel aus dem Ofen und tauchte ihn in kaltes Wasser. Es bildete sich so eine feste Kruste um den inneren, noch glühenden Eisenkern; nun ließ er langsam an der Luft abkühlen.

Das Eisen dehnt sich beim Erstarren aus; der innere, fest eingeschlossene Kern übt daher beim Erkalten einen gewaltigen Druck aus.

Nach dem Auflösen des Eisens in Salzsäure bleiben neben Graphit kleine Splitterchen teils schwärzlichen, teils durchsichtigen kristallisierten Kohlenstoffs zurück, welche Rubin ritzen. Dieselben werden von der übrigen Kohle durch Behandeln mit Königswasser, Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Die Ausbeute ist sehr gering.

Der Versuch glückte in derselben Weise mit Silber; überhaupt sind alle solche Metalle, aber nur solche, verwendbar, welche sich beim Erstarren ausdehnen.

In der Absicht, etwas größere Kristalle zu erhalten, kühlte Moissan größere Eisenmassen oberflächlich ab, indessen ohne dadurch den erhofften Erfolg zu erzielen[4]).

Zu demselben Zwecke verwandte Moissan[4]) dann geschmolzene

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, p. 4085 u. **25**, p. 214.
[2]) Compt. rend. **116**, p. 608.
[3]) Compt. rend. **116**, p. 218.
[4]) Compt. rend. **119**, p. 320 (1894).

Metalle statt des Wassers als Abkühlungsmittel, wozu sich Blei als am meisten geeignet erwies. Der Versuch schien anfangs mißlingen zu wollen, da die eingetauchten Eisenmassen in kleinen Kugeln bis zu 20 mm Durchmesser an die Oberfläche stiegen. Es verbrannten sogar diejenigen, welche noch in vollständig flüssigem Zustande aus dem Bleibade auftauchten und entzündeten dabei das umgebende Blei. Diejenigen Kugeln jedoch, welche sich bereits unter der Oberfläche des Bleis mit einer festen Kruste bedeckt hatten, blieben unversehrt. Sie hinterließen nach der wie oben ausgeführten Behandlung kleine Diamanten von seltener Klarheit und deutlich kristallinischer Struktur. Der größte derselben hatte einen Durchmesser von 0,5 mm; er bekam zwei Monate nach seiner Darstellung an zwei Stellen Risse und zersplitterte schließlich in drei Stücke.

15,5 mg dieser Diamanten ergaben bei der Verbrennung in Sauerstoff 49,6 mg Kohlendioxyd und 2,5 mg Asche, die zum großen Teile durch Behandeln mit Schwefelsäure und Flußsäure verflüchtigt wurde (SiO^2?).

Es sei darauf hingewiesen, daß auch die natürlichen Diamanten in der Regel nach der Verbrennung etwas (0,05 bis 0,2%) kieselsäurehaltige Asche hinterlassen, freilich nie so viel als Moissans künstliche.

Nach Moissan ist die Bildung von Diamant aus amorpher Kohle auch von anderer Seite beobachtet worden. A. Mojorana[1]) erreichte das Ziel dadurch, daß er elektrisch hoch erhitzte Kohle mittels eines durch Pulverexplosion getriebenen Stempels gegen einen Metallambos preßte. A. Ludwig[2]) glückte die Umwandlung dadurch, daß er wie Moissan amorphe Kohle in Eisen löste und auf die hoch erhitzte Schmelze unter einem Gasdrucke von etwa 2200 Atm. stehendes Wasser schleuderte. Das Eisen wurde dadurch so spröde, daß es mit den Fingern zerdrückt werden konnte.

Gute Kohle ist ein viel begehrter und wichtiger Artikel für die elektrochemische Industrie, besonders als Elektrodenmaterial. Je nach den Prozessen, für die sie beansprucht wird, sind andere Forderungen an sie zu stellen. Kohleanoden für wässerige Chloridlösungen müssen einen möglichst geringen Gehalt an Kohlenwasserstoffen besitzen und dürfen keine anorganischen Substanzen enthalten, die von dem Elektrolyten oder von an der Anode abgeschiedenen Produkten angegriffen werden; außerdem soll die Gasentwicklung möglichst an der Oberfläche erfolgen. Für Zwecke der Aluminiumdarstellung schaden die Kohlenwasserstoffe in der Kohle nicht, während Silicium schädlich wirkt: für Calciumkarbidfabrikation ist ein Gehalt an Phoshpor von Uebel und dergleichen mehr[3]). Es kommen natürlich nur die elektrisch gut leitenden, bei hoher Temperatur erzeugten und dem reinen Kohlenstoff nahestehenden Formen, die Retortenkohle und der Koks, wesentlich in Betracht. Nur von der ersteren kommen gelegentlich Stücke von solcher Form und Gleichmäßigkeit vor, daß sie unmittelbar als Anoden im Großbetriebe verwandt werden können. Dafür hat sich eine besondere Industrie entwickelt, welche gut leitende, aus möglichst reiner Kohle bestehende Anoden künstlich in beliebigen Formen dar-

[1]) Atti R. Acad. dei Lincei Roma V, 6, II. p. 141.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 278 (1902).
[3]) F. Winteler, Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 356 (1900).

stellt und vornehmlich in Nürnberg und an anderen Orten in Deutschland, der Schweiz u. s. w. ihren Sitz haben. Im wesentlichen benutzt diese Industrie fein verteilte Retortenkohle, Koks oder Ruß, rührt diese mit Teer an, formt die Masse unter starkem Druck und brennt sie bei möglichst hoher Temperatur[1]). Die so erhaltenen Kohlen sind von mannigfacher mechanischer Beschaffenheit, bald weicher, bald so hart, daß sie auch den besten Werkzeugen starken Widerstand bieten; chemisch sind sie insofern gleich, als sie alle aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Die Bezeichnung „Retortengraphit" für solche Kohlen ist ungenau. Es gelingt allerdings auch, wie sogleich eingehend geschildert werden soll, künstlichen Graphit zu erzeugen, wenn man ein Gemenge, welches in gewöhnlichen Ofenfeuerungen zu amorpher Kohle verkokt, zumal bei Gegenwart kleiner Mengen von Metalloxyden, im elektrischen Ofen erhitzt. Die Bildung von Graphit erfolgt nämlich durch Zersetzung von Karbiden schneller und ausgiebiger als durch Umwandlung reiner Kohle, so daß ein Zusatz von Kieselsäure, Tonerde, Ton, Eisenoxyd, Magnesia, Kalk die Graphitierung durch Zwischenbildung von Karbiden ganz wesentlich beschleunigt. Die im Anthrazit vorhandene Menge Aschenbestandteile genügt bereits, um dieses Material schnell und vollständig in Graphit umzuwandeln. Dabei erhält man aus sehr aschenarmem Materiale einen harten und nicht schreibfähigen, aus aschenreichem einen guten weichen Schreibgraphit. Das Endprodukt hat $D = 2{,}19$ und ist reiner als das Ausgangsmaterial der Dichte 1,90, indem die Nebenbestandteile verflüchtigt werden. Der Aschengehalt des Anthrazits von 5,783% war im daraus erhaltenen Graphit auf 0,033% herabgegangen[2]).

Schneller als durch elektrische Erhitzung allein läßt sich die Graphitierung von Kohle erzielen, wenn man die Kohle gleichzeitig dem Einfluß rascher Aetherschwingungen unterwirft. Rudolphs und Härden machten davon Gebrauch, indem sie Kohle der gleichzeitigen Einwirkung eines schwach gespannten Heizstromes in Form von Gleich- oder Wechselstrom mit 25 bis 100 Wechseln pro Sekunde bei 130 bis 150 Volt und eines hochgespannten Wechselstromes mit mindestens 50000 Wechseln pro Sekunde unterwarfen. Es soll so gelingen, Stücke von sehr großer Masse verhältnismäßig schnell zu graphitieren[3]).

Doch von der größten praktischen Bedeutung ist die Herstellung von Graphit als Dissoziationsprodukt von Karbiden, wie sie von Acheson in der Fabrik der International Acheson Graphite Company zu Niagara Falls, Newyork, eingeführt ist[4]). Die Fabrikation[5]) geht in einem elektrischen Ofen vor sich, wie er für die Gewinnung des Siliciumkarbids (s. d.) verwendet wird.

Als Rohmaterial wird für die Erzeugung von gewöhnlichem Graphit Anthrazitkohle verwandt. Man hat sich erst nach vielerlei

---

[1]) Dr. Jul. Zellner, Prof. d. Chemie an der Staatsgewerbeschule in Bielitz: Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung. Berlin. Springer 1903.

[2]) Chem. Centralbl. 1903, I, p. 6.

[3]) D.R.P. Nr. 123692 von 1900.

[4]) U.S.A.P. Nr. 568323 von 1896.

[5]) K. Pietrusky, Chem. Zeitschr. 2, p. 202.

Experimentieren, und nachdem man die verschiedenartigsten Stoffe probiert hatte, für diese entschieden; einer der Vorzüge derselben besteht darin, daß die Aschenbestandteile darin sehr gleichmäßig verteilt sind, wodurch natürlich die Karbidbildung verhältnismäßig erleichtert wird.

In der Mitte der Charge wird aus Kohlenstäben ein Kern gebildet, welcher die beiderseitigen Elektroden verbindet.

Sobald der Ofen gefüllt und geschlossen ist, wird der Strom angelassen und die Temperatur zunächst bis zu einem Punkt erhöht, bei welchem der in der Kohle enthaltene Kohlenstoff sich mit den Aschenbestandteilen zu den verschiedenen entsprechenden Karbiden vereinigt. Die Temperatur wird sodann weiter gesteigert bis zu dem Punkte, bei welchem die Karbide wieder zersetzt werden: die hauptsächlichen ursprünglichen Aschenbestandteile, nämlich Kieselerde, Eisen und Aluminium, werden dabei in Dampfform abgegeben, und der Kohlenstoff bleibt in Form von Graphit zurück, frei von jeder Spur amorphen Kohlenstoffes.

Die Reinheit des Produktes von Aschenbestandteilen hängt natürlich von der Höhe der Temperatur ab, welcher die Kohle in dem elektrischen Ofen unterworfen worden ist. Für gewöhnliche industrielle Zwecke hat es sich herausgestellt, daß es genügt, den Aschengehalt unterhalb 10% des Graphits zu halten. Falls für einen bestimmten Zweck ein besonders reiner Graphit gewünscht wird, so ist eben nur nötig, das zur Gewinnung desselben verwandte Rohmaterial eine genügende Zeit einer Temperatur zu unterwerfen, bei welcher die in demselben enthaltenen Verunreinigungen sich verflüchtigen. Nach mehrstündiger Einwirkung wird der Strom abgestellt und nach Abkühlen des Ofens der Graphit herausgenommen und zu Pulver von verschiedener Feinheit, je nach dem Zwecke, für welchen derselbe bestimmt ist, zermahlen. Er findet Verwendung unter anderem zur Herstellung von Schmelztiegeln, als Farbstoff, Schmiermittel, Ofenschwärze u. dergl.

Um die Widerstandsfähigkeit des Acheson-Graphits gegen oxydierende Einflüsse festzustellen, hat man diesen und eine Quantität reinen, besonders ausgewählten Ceylongraphits nebeneinander nach der von Henri Moissan angegebenen Methode mit einer Mischung von Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt; nach der fünften Behandlung war der Ceylongraphit, also der beste auf dem Handelsmarkt erhältliche natürliche Graphit, vollständig zu Graphitoxyd geworden, während bei dem Acheson-Graphit dies nur teilweise der Fall war; selbst nach der siebenten Behandlung waren noch Spuren nichtoxydierten Graphits zurückgeblieben.

Eine besonders wichtige Abteilung der Fabrik beschäftigt sich mit der Herstellung von Graphitelektroden. Als Rohmaterialien hierfür werden Petroleumkoks und -pech benutzt. Nachdem man der Masse ein karbidbildendes Material in Form von Kieselerde oder Eisenoxyd zugesetzt hat, bildet man aus derselben in gleicher Weise wie die gewöhnlichen Lichtkohlenstifte Elektroden und unterwirft diese sodann elektrischer Behandlung. Als Ofen wird gleichfalls der Karborundumofen benutzt. Die Temperatur wird hoch genug gesteigert, um Stoffe wie Eisen, Aluminium und Kieselerde zu verdampfen, so daß die fertigen Elektroden nur noch 0,1 bis 0,5% Aschenbestandteile enthalten.

Während Elektroden aus amorpher Kohle eine Dichte von 1,90 und einen elektrischen Widerstand von 0,00124 Ω pro 1 Quadratzoll

(engl.)[1]) besitzen, stellt sich die Dichte der Graphitelektroden auf 2,19 und ihr elektrischer Widerstand auf 0,00032 Ω.

Die Größe der Elektroden ist durch die Größe des Ofens bedingt: zur Zeit werden sie in einer Maximalgröße von 70 × 90 × 20 cm hergestellt.

Die Fabrik in Niagara Falls arbeitet mit 1000 PS und hat im Jahre 1901 bereits über 900 t Graphit aus amorpher Kohle hergestellt.

Nach demselben Prinzip fabriziert in Savoyen die Pariser Gesellschaft „Le Carbone" Graphit.

Ueber die Haltbarkeit verschiedener künstlicher Kohlen, speziell bei der Alkalichloridelektrolyse hat L. Sprösser[2]) Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse in folgender Tabelle zum Ausdruck kommen.

Die Angaben der Tabelle bedürfen keiner weiteren Erläuterung, es

Nr. der Kohle	Kennzeichnung der Kohle	Porenvolumen in Proz. des Gesamtvolumens	Aschengehalt in Proz.	Verhalten bei der Chlornatriumelektrolyse – ohne Diaphragma – Anteil d. anodischen Stromarbeit benutzt zur Erzeugung von aktivem Sauerstoff Proz.	Zerstörung d. Anodenkohlen Proz.	Nach Behandl. mit 370 Amp.-Std. bei 60° war der Gewichtsverlust durch Oxydation g	durch Abfall g	mit Diaphragma – Die Elektrolyse bei 18° gibt im Anodengase nach 5 Stunden Proz. CO^2	nach 5 Stunden Proz. O^2	nach 23 Stunden Proz. CO^2	nach 23 Stunden Proz. O^2	Gewichtsverlust auf 100 Amp.-Std. bei 18° g
1	Graphit der Acheson-Gesellschaft, Niagara Falls	22,9	0,8	69	7,5	—	—	—	—	—	—	—
2	Graphit von Le Carbone, Paris	23,2	3,0	54	16	—	—	—	—	—	—	—
3	Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3	3,7	—	—	—	—	—
4	Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,6	3,4	1,7	4,1	5,4	11,1	2,45
5	Retortenkohle, weniger dicht	18,3	0,8	—	—	—	—	1,5	4,4	5,3	12,7	5,95
6	Künstliche Anodenkohle, weich, vom Haas-Oettelschen Bleichapparat .	22,2	1,8	61	20	—	—	—	—	—	—	—
7	Künstliche Anodenkohle, (Kronenkohle von Couradty), sehr feinkörnig	21,1	2,3	56	27	13,0	10,6	1,6	1,3	7,0	8,7	3,72
8	Künstliche Anodenkohle, äußerst hart	—	6,1	45	31	—	—	—	—	—	—	—
9	Künstliche Anodenkohle, sehr hart, von Dr. Lessing	22,5	1,1	46	37	16,0	5,0	—	—	—	—	—
10	Künstliche Anodenkohle, weich und leicht bearbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1	32,5	2,9	1,0	13,6	3,7	18,8

[1]) 1 Zoll engl. = 0,0254 m.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, p. 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901); F. Förster, Zeitschr. f. angew. Chem. 14, p. 647 (1901).

sei nur noch darauf hingewiesen, daß der chemische Angriff, den Anodenkohlen bei der Alkalichloridelektrolyse erleiden, ein Oxydationsprozeß ist, bei welchem sich neben Kohlendioxyd humusartige und harzige Stoffe bilden. Sieht man von den durch sehr geringe Oxydierbarkeit ausgezeichneten Graphiten ab, so ergibt sich, daß die chemische Widerstandskraft der amorphen Anodenkohlen nur wenig wechselt und für ihr so verschiedenes Verhalten bei der Alkalichloridelektrolyse nur in untergeordnetem Maße bestimmend ist. Die Ursache hierfür ist vielmehr darin zu erblicken, daß die einzelnen Kohlen in sehr verschiedenem Maße die Menge des an ihnen bei der Elektrolyse auftretenden Sauerstoffs beeinflussen, und zwar infolge ihrer wechselnden Porosität. Mit zunehmender Porosität wächst die Zerstörung der Kohle. Allerdings kommt es hierbei auch wesentlich auf die Gestalt der Poren an; je mehr die Poren zu nach außen führenden Kanälen vereinigt sind, umso besser wird die in ihnen enthaltene Lösung immer wieder etwas vom Elektrolyten aufnehmen können, umso fühlbarer wird sich auch die Porosität für den Gang der Elektrolyse erweisen. Leicht aber läßt sich der durch die Poren entstehende Uebelstand beseitigen, wenn man die Kohlen in kochendes Paraffin taucht und so die Poren verstopft; an den Kontaktstellen muß das Paraffin natürlich entfernt werden. So vorbereitete Kohlen halten sehr lange Zeit.

F. Foerster[1]) machte Versuche über die Haltbarkeit von Kohlenanoden und verglich solche aus amorphen Kohlen mit solchen aus künstlichem Graphit der Acheson Graphite Co. in Niagara Falls. Er fand im Mittel:

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode werden von der Stromarbeit verbraucht	
	bei Graphit	bei amorph. Kohle
2fach normale 8%ige Natronlauge von 20°	2%	50—78% ausnahmsweise 14%
20%ige reine NaCl-Lösung, chromathaltig, 60°	7,4%	12—41%
20%ige Schwefelsäure von 18°	94—96%	85—97%

Die Versuche zeigen die Ueberlegenheit von Graphitelektroden in alkalischer und neutraler Lösung, wie sie namentlich bei der Hypochloritdarstellung verwendet wird. Immerhin werden auch die Graphitelektroden bei der Alkalielektrolyse angegriffen und stehen in dieser Beziehung dem Platin erheblich nach. Platinanoden hatten bislang den Nachteil, daß sie verhältnismäßig dick sein mußten, um mechanisch genügend fest zu sein und nicht brüchig zu werden. W. C. Heraeus-Hanau erkannte nun, daß die Brüchigkeit des Platins auf einen Rutheniumgehalt zurückzuführen war, und es gelang ihm die Auffindung eines technisch brauchbaren Verfahrens zur Entfernung dieses Bestandteiles. Heraeus bringt jetzt Elektroden aus 90% Platin und 10% Iridium in den Handel, die bei nur 0,0075 mm Dicke genügende Festigkeit besitzen. Dieselben sind bei der Alkalichloridelektrolyse mit und ohne Diaphragma, bei Chromatzusatz, bei Gegenwart oder Ab-

[1]) F. Förster, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 143 (1902).

wesenheit von freier Salzsäure und bei 20 bis 80° äußerst widerstandfähig [1]).

Ueberkohlensäure $H^2C^2O^6$.

Aehnlich wie aus Salzen der Schwefelsäure durch hohe Anodenstromdichte und niedrige Temperatur Salze der Ueberschwefelsäure darzustellen sind, lassen sich auch Salze der Ueberkohlensäure aus Karbonaten erzeugen [2]).

Ueberkohlensaures Kalium; Kaliumperkarbonat $K^2C^2O^6$ erhält man so durch Elektrolyse einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung bei —10 bis —15° C., wobei die Stromdichte in ziemlich weiten Grenzen variieren kann, wennschon der Prozeß bei hoher Stromdichte besser zu verlaufen scheint. Das Kaliumperkarbonat scheidet sich während der Elektrolyse als bläuliches amorphes Pulver ab und wird nach Beendigung des Prozesses rasch auf einem Filter abgesaugt und, ungewaschen, auf Tonplatten im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet; besser als im Exsikkator trocknet man das Salz durch Ueberleiten eines trockenen Luftstromes. — Es stellt so ein bläulichweißes amorphes Pulver dar, welches stets mehr oder weniger Karbonat, sowie etwas Bikarbonat enthält. Schon in gelinder Wärme zersetzt es sich nach der Gleichung

$$K^2C^2O^6 = K^2CO^3 + CO^2 + O.$$

In eiskaltem Wasser fast ohne Zersetzung löslich, löst es sich in Wasser von Zimmertemperatur unter Entwicklung von Sauerstoff zu Bikarbonat.

Das Kaliumperkarbonat oxydiert oxydierbare Körper, während es auf Superoxyde etc. reduzierend wirkt. So wird Bleisulfid rasch zu Bleisulfat:

$$PbS + 4K^2C^2O^6 = PbSO^4 + 4K^2CO^3 + 4CO^2;$$

Indigolösung wird entfärbt, Baumwolle, Wolle und Seide werden gebleicht.

Setzt man festes Perkarbonat zu einer Jodkaliumstärkelösung, so tritt erst nach dem Ansäuern Blaufärbung ein; wird die Stärkelösung aber zuvor auf 0° abgekühlt, so bewirkt das zugegebene Salz sofortige Bläuung.

Auf die Superoxyde des Mangans und Bleis, wie auf Silberoxyd wirkt das Perkarbonat unter heftiger Sauerstoffentwicklung im Sinne folgender Gleichung ein:

$$MnO^2 + K^2C^2O^6 = MnCO^3 + K^2CO^3 + O^2$$
$$PbO^2 + K^2C^2O^6 = PbCO^3 + K^2CO^3 + O^2$$
$$Ag^2O + K^2C^2O^6 = Ag^2CO^3 + K^2CO^3 + O.$$

Mit Säuren und Alkalilaugen setzt sich das Perkarbonat unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd um, dessen Wirkung man bei Oxydationen mit Perkarbonat demgemäß beobachten kann, z. B. wird dadurch Diamidodimethylhydroakridin in Akridingelb (Diamidodimethylakridin) umgewandelt [3]).

Das Natriumsalz oder das Ammoniumsalz der Ueberkohlensäure zu isolieren, gelang nicht.

---

[1]) F. Denso, Daselbst 8, p. 147 (1902).

[2]) Constam u. v. Hansen, Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 137 (1896), und v. Hansen, daselbst 3, p. 445 (1897); s. über die Darstellung auch Franz Salzer, Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 893 (1902).

[3]) Arthur H. Lynm, Journ. soc. chem. Ind. 16, p. 406.

Kaliumperkarbonat wird in Neuhausen von der Aluminiumindustrie A. G., sowie in Vallorbe von der Soc. d'Electrochimie in kleinen Mengen erzeugt.

Karbide.

Die meisten, vielleicht alle Metalle und viele Nichtmetalle vermögen bei höherer Temperatur sich mit Kohlenstoff zu vereinigen und Metallkarbide, Metallkarburete, Metallkarbüre zu bilden. Das Verbindungsverhältnis ist ein außerordentlich wechselndes, je nach den Bedingungen kann man verschieden zusammengesetzte Karbide erhalten, so daß es wohl gerechtfertigt ist, dieselben den Legierungen zuzuzählen; daß sich unter diesen auch konstant, im Verhältnisse der Aequivalentgewichte zusammengesetzte Karbüre finden, ist für diese Klassifikation kein Hindernis.

Diese Metallkarburete sind für die Metallurgie von großer Bedeutung, denn ihre Beimischung beeinflußt die Eigenschaften der Metalle in oft sehr hohem Grade. Man braucht nur an die verschiedenen Eisensorten zu denken und an den Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs auf die Härte, Festigkeit, Schmelzbarkeit, Schmiedbarkeit, Dehnbarkeit u. s. w. des Metalles, um sich die Bedeutung der Karbüre für die Metallurgie zu vergegenwärtigen.

Ganz allgemein wächst mit dem Gehalte an legiertem Kohlenstoff die Härte des Metalles, in der Regel auch die Schwerschmelzbarkeit; die chemische Bindung des Kohlenstoffs gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Karbüre beim Uebergießen mit Wasser oder Säuren — sofern sie dadurch zersetzt werden — Kohlenwasserstoffe entwickeln. Das hat Moissan zu der Hypothese Veranlassung gegeben, daß manche Erdöllager ihre Existenz der Einwirkung von Wasser auf Karbide verdanken.

Diese Karbide haben in neuester Zeit ein großes Interesse in den weitesten Kreisen erregt, da einige derselben, die man, sei es neu entdeckt, sei es zum ersten Male in größeren Mengen hergestellt hat, mit Eigenschaften begabt sind, welche sie befähigt erscheinen lassen, einen bedeutenden Einfluß auf gewisse Industrien, ja auf das tägliche Leben auszuüben.

Die meisten dieser neu gewonnenen Karbide verdanken ihre Entstehung den Versuchen, Metalloxyde mittels Kohle bei hoher durch Elektrizität erzeugter Temperatur zu Metallen zu reduzieren. Eine Anzahl von Karbiden der Alkali- und Erdalkalimetalle (K, Na, Li, Ca, Cs, Rb) erhielt Moissan[1]) dagegen durch Erhitzen ihrer Acetylenverbindungen im Vakuum auf etwa 250°. Die letzteren wurden durch Einleiten von Acetylen in die in flüssigem Ammoniak gelösten Ammonsalze der genannten Metalle gewonnen.

Die Karbide kann man nach ihren charakteristischen Eigenschaften in zwei Klassen sondern, je nachdem sie sich leicht unter Bildung von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe zersetzen lassen oder sehr beständig und durch ihre Härte ausgezeichnet sind, die sie zur Anwendung als Schleif- und Poliermittel zum Ersatz von Diamantpulver und Schmirgel geeignet machen.

Aluminiumkarbid, C^3Al^4, entsteht im elektrischen Ofen sowohl aus Kaolin und Kohle, wie durch direkte Vereinigung von Aluminium und Kohle.

[1]) Moissan, Compt. rend. **127**, p. 911 und **136**, p. 1217.

Die so erhaltene Schmelze bedurfte einer besonderen Behandlung, um das Karbid rein zu liefern[1]). Sie wurde nämlich in höchstens 2 g schweren Stücken in kleinen Portionen unter Eiskühlung rasch mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt, wobei das Karbid in mäßig großen, durchsichtigen, gelben Kristallen zurückblieb, die das spez. Gew. 2,36 besaßen und von Wasser schon in der Kälte im Sinne der Gleichung

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 4Al(OH)^3$$

zersetzt wurden. Die Kristalle waren stets stickstoffhaltig; frei von Stickstoff wurden sie erhalten, wenn das Aluminium im Kohleschiffchen und innerhalb eines Kohlerohres im Wasserstoffstrome durch einen Strom von 300 A. und 65 Volt eingeschmolzen wurde.

Baryumkarbid, C^2Ba[2]), wurde zuerst von Maquennes[3]) durch Erhitzen eines Gemisches von 16 Teilen trockenem Baryumkarbonat, 6 Teilen Magnesiumpulver und 1 Teil trockenem Kohlepulver in Reagenzgläsern darzustellen gelehrt; Viktor Meyer ersetzte letztere durch Eisentiegel und konnte so in einer Reaktion etwas größere Mengen erhalten. Leicht entsteht das Karbid aus Baryumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen. — Es ist eine dunkelfarbige, kristalline Masse, die von Wasser in Acetylen und Baryumhydroxyd zerlegt wird. Leitet man über stark erhitztes Baryumkarbid Stickstoff, so entsteht Baryumcyanid, das mit Alkalikarbonat in Alkalicyanid übergeführt wird, eine Reaktion, die in Niagara Falls technisch verwertet wird.

Berylliumkarbid, Be^4C^3, hat Lebeau[4]) im elektrischen Ofen aus einem Gemische von Berylliumoxyd (aus Smaragd) und Zuckerkohle mit Strömen von 950 A. und 40 Volt als rötliche, geschmolzene Masse von kristallinischem Bruche, die aus hexagonalen Kriställchen zusammengesetzt war, gewonnen. Das Karbid ist härter als Quarz; sein spez. Gew. = 1,9 bei 15°. Es ist im chemischen Verhalten dem Aluminiumkarbid analog, namentlich zerfällt es mit Wasser ebenfalls in Methan und Berylliumhydroxyd.

Borkarbid, B^6C, welches schon 1893 von Joly[5]) dargestellt wurde, erhielt Moissan[6]) durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf Bor und Borverbindungen bei Gegenwart von Kohlenstoff besonders schön, wenn er das Gemisch von Bor und Kohlenstoff in Kupfer zusammenschmolz und nachher das Kupfer mit Salpetersäure extrahierte. Es bildet dann glänzende schwarze Kristalle vom spez. Gew. 2,51, die bei 1000° in Sauerstoff langsam verbrennen und von Chlor unter Erglühen angegriffen werden, wobei Borchlorid und Kohlenstoff entstehen. Das Borkarbid ist durch seine Härte ausgezeichnet, welche die des Siliciumkarbides, SiC (s. u.), das von Moissan ebenfalls aus Kohle und Silicium dargestellt wurde (s. o.), übertreffen soll.

Caesiumkarbid, Cs^2C^2, aus der Acetylenverbindung (s. S. 366) durch Erhitzen erhalten, bildet durchscheinende, schwach braunrot reflektierende Blättchen; es zersetzt Wasser unter Entbindung von Acetylen; in Fluor, Jod-, Brom-, Chlordampf, sowie bei Berührung mit Salpetersäuremonohydrat und Salzsäure fängt es Feuer, spaltet sich im Vakuum unterhalb Dunkelrotglut in die Komponenten und reagiert mit amorphem Silicium und Bor, sowie bei gelindem Erwärmen mit Eisenoxyd unter Erglühen.

Calciumkarbid s. u.

Ceriumkarbid, CeC_2, entsteht verhältnismäßig leicht, wenn man ein Gemenge von 48 Teilen Zuckerkohle und 192 Teilen Cerdioxyd im elektrischen Ofen im einseitig geschlossenen Kohletiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fließt; bei Anwendung von 100 g Cerdioxyd und Strömen von 300 A. und 60 Volt dauert die Reaktion 8 bis 10 Minuten[7]). Das Cerkarbid stellt eine homogene, kristallinische Masse dar, welche unter dem Mikroskope gelbrote, durchscheinende Kristalle zeigt. An der Luft zersetzt es sich leicht unter Auftreten eines an Allylen erinnernden Geruches. Es nimmt beim Schmelzen Kohlenstoff auf, scheidet denselben beim Erkalten aber als Graphit wieder aus. Die Halogene zersetzen es unter Feuererscheinung; Sauerstoff erzeugt bei Rotglut kristallisiertes Cerium-

[1]) Moissan, Compt. rend. **119**, p. 16 (1894).
[2]) Moissan, Compt. rend. **118**, p. 501, 556, 683.
[3]) Compt. rend. **115**, p. 558.
[4]) Compt. rend. 1895, p. 121 u. 496.
[5]) Compt. rend. 1893, p. 456.
[6]) Daselbst 1894, p. 556.
[7]) Moissan, Compt. rend. **122**, p. 357 (1896).

oxyd, Schwefeldampf Ceriumsulfid. Geschmolzenes Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat wirken unter Entflammung ein. Wasser zerlegt das Karbid leicht, und es entsteht ein Gasgemenge aus ca. 75% Acetylen, 3,5 bis 4% Aethylen und 20 bis 21,5% Methan neben geringen Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe. Durch Salzsäure wird es im Sinne folgender Gleichung zerlegt[1]):

$$2CeC^2 + 6HCl = 2CeCl^3 + C^2H^2 + C^2H^4.$$

Chromkarbid, Cr^3C^2, entsteht im elektrischen Ofen unter dem Einflusse eines Lichtbogens von 350 A. und 70 Volt aus kohlehaltigem Chrom. Es bildet glänzende Blättchen vom spez. Gew. 5,61, die in starken Säuren unlöslich, in verdünnten Säuren aber löslich sind; sie werden von schmelzendem Kali nur wenig angegriffen. Das Karbid ritzt Quarz und Topas.

Zuweilen entsteht noch ein zweites Chromkarbid, Cr^4C, in langen, goldgelben Nadeln vom spez. Gew. 6,75. Dasselbe ist schwerer schmelzbar als Platin und wird durch Königswasser nicht angegriffen. Das Karbid ritzt Quarz. Eine Beimischung von 0,5% desselben zu Kupfer macht dieses Metall sehr widerstandsfähig[2]).

Eisenkarbid, Fe^3C, erhielt Moissan[3]) durch Erhitzen von reinem Eisen und Zuckerkohle im elektrischen Ofen bei 3000° und plötzliches Abkühlen des Produktes mit Wasser; Kristalle von $D_{18} = 7,07$, die von trockenem Sauerstoff nicht angegriffen werden, als feines Pulver aber schon bei 150° verbrennen und bei 500° in Schwefeldampf erglühen. Das Karbid ist identisch mit dem aus Stahl isolierten Ferrokarbid[4]).

Eisenwolframkarbid, $2Fe^3C.3Wo^2C$, wird durch Erhitzen von 150 Gewichtsteilen Wolframsäure, 250 Gewichtsteilen Eisen und 80 Gewichtsteilen Koks im Kohletiegel mittels eines Stromes von 900 A. und 45 Volt in 6 Minuten neben WoC und WoC^2 erhalten. Das Produkt wird mit konzentrierter wässriger Salzsäure oder Königswasser behandelt und mit dem Magneten aus dem Gemisch von Graphit und Karbiden das Eisenwolframkarbid ausgezogen. — Es besteht aus kleinen glänzenden Prismen der Dichte 13,4 bei 18°, ist magnetisch und wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst, durch Kalilauge, Kaliumchlorat, Kaliumkarbonat und Kaliumbisulfat zersetzt. Wasserstoff ist bei Rotglut ohne Wirkung, Chlor erzeugt dabei Eisen- und Wolframchlorid; Brom und Jod wirken langsamer ein; beim Erhitzen im Sauerstoffstrome oxydiert es sich langsam[5]).

Kaliumkarbid, K^2C^2, entsteht nicht im elektrischen Ofen, weil es bei der in demselben herrschenden Temperatur nicht existenzfähig ist[6]).

Lanthankarbid, LaC^2, wurde von Moissan[7]) dadurch gewonnen, daß er eine Mischung von 100 g Lanthanoxyd mit 80 g Zuckerkohle in einem Kohletiegel feststampfte und dann ca. 12 Minuten lang einem Lichtbogen von 350 A. und 50 Volt aussetzte. Das Karbid wurde so als geschmolzene, homogene Masse mit kristallinischem Bruch erhalten. Bruchstücke zeigten sich unter dem Mikroskope durchsichtig und von gelblicher Färbung. Das spez. Gew. war 5,02 bei 20°.

Das Karbid wird von Fluor in der Wärme, von Chlor bei 250°, von Brom bei 255° unter Bildung der Halogensalze angegriffen. Es wird bei Rotglut von Sauerstoff verbrannt; Schwefel, Stickstoff und Phosphor sind selbst bei sehr hohen Temperaturen — 700 bis 800° — ohne Einwirkung; dagegen erzeugt dampfförmiges Selen unter energischer Reaktion eine Selenverbindung des Lanthans, welche durch verdünnte Säuren unter Entbindung von Selenwasserstoff zersetzt wird. Kohle wird von dem geschmolzenen Karbide gelöst, doch beim Erkalten als Graphit wieder ausgeschieden.

Wasser zerlegt das Karbid leicht unter Entwicklung eines aus 70,8% Acetylen, 1,3% Aethylen und 27,9% Methan bestehenden Gasgemenges. Ebenso wirken verdünnte Säuren leicht auf das Karbid ein, während konzentrierte Salpetersäure wirkungslos ist und konzentrierte Schwefelsäure reduziert wird. Chlorwasserstoffgas erzeugt Lanthanchlorid, Ammoniakgas in der Hitze eine Lanthanstickstoffverbindung, welche durch schmelzendes Kali unter Ammoniakexhalation

---

1) W. Muthmann, H. Hofer, L. Weiß, Ann. Chem. **320**, p. 231.
2) Moissan, Compt. rend. **119**, p. 185 (1894).
3) Compt. rend. **124**, p. 716.
4) Osmond u. Werth, Ann. des Mines 1885; Arnold u. Read, Journ. Chem. Soc. **65**, p. 788 (1894); Campbell, Amer. chem. Journ. **18**, p. 837 (1896); v. Jüptner, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge I. Stuttgart 1896.
5) P. Williams, Compt. rend. **127**, p. 410.
6) Moissan, Compt. rend. **126**, p. 302.
7) Compt. rend. **123**, p. 148 (1896).

zersetzt wird. Oxydationsmittel zersetzen das Karbid leicht unter bedeutender Wärmeentwicklung, schmelzendes Kali unter Bildung von Wasserstoff.

Lithiumkarbid, Li^2C^2, wird durch Erhitzen eines Gemisches von Lithiumkarbonat mit Kohle in dem durch die Gleichung $Li^2CO^3 + 4C = Li^2C^2 + 3CO$ angezeigten Mengenverhältnisse im elektrischen Ofen erhalten [1]). Man hat bei der Darstellung darauf zu achten, daß das Erhitzen unterbrochen wird, sobald die Entwicklung von Metalldämpfen beginnt; es scheint nämlich das Karbid bei hoher Temperatur flüchtig zu sein und in seine Komponenten zerlegt zu werden; bei Anwendung eines Stromes von 350 A. und 50 Volt dauert die Reaktion 10 bis 12 Minuten; bei 950 A. und 50 Volt beginnt aber schon nach 4 Minuten eine reichliche Entwicklung metallischer Dämpfe.

Das Lithiumkarbid stellt eine weiße, kristallinische, durchscheinende Masse vom spez. Gew. 1,65 bei 18° dar, die von der Luft sehr leicht angegriffen wird, sehr leicht bricht und das Glas nicht ritzt. Wasser erzeugt Acetylen, und zwar liefert dabei 1 kg Karbid 587 l Gas. Fluor und Chlor wirken schon in der Kälte unter Feuererscheinung ein; Sauerstoff, Schwefel- und Selendampf bewirken unterhalb Rotglut Entflammung; geschmolzenes Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und Kaliumpermanganat oxydieren das Karbid unter Feuererscheinung.

Magnesiumkarbid wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht und vollkommen zersetzt [2]).

Magnesium-Calciumkarbid erhält man durch elektrische Erhitzung eines Gemisches von Kalk, Magnesia und Kohle [3]).

Mangankarbid, Mn^3C [4]), wird durch Erhitzen eines Gemisches von 50 Teilen Zuckerkohle und 200 Teilen reinen Manganimanganooxyds im elektrischen Ofen gewonnen. Bei einem Strome von 350 A. und 50 Volt dauert die Bildung 5 Minuten, bei 900 A. und 50 Volt geht dieselbe momentan vor sich; die Reaktion spielt sich zwischen 1500 und 3000° ab. — Das Karbid hat das spez. Gew. 6,89 bei 17°; es zersetzt sich an der Luft sehr schnell. Chlor wirkt bei höherer Temperatur, Fluor dagegen schon in der Kälte ein unter Feuererscheinung und Bildung eines violetten Fluorürs. Beim Uebergießen mit Wasser erfolgt Entbindung von Methan und Wasserstoff in nahezu gleichem Volum (51 resp. 49%) unter Bildung von Manganohydroxyd nach der Gleichung

$$CMn^3 + 6H^2O = 3Mn(OH)^2 + CH^4 + H^2.$$

Molybdänkarbid, Mo^2C, wird am geeignetsten dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Teilen Molybdänsäure mit 1 Teil Kohlepulver mittels eines Stromes von 800 A. und 50 Volt [5]). Man erhält es so als Schmelze von kristallinischem, glänzend weißem Bruche und dem spez. Gew. von 8,9, die sich leicht zerkleinern und in kleine längliche, gut ausgebildete Prismen spalten läßt. In geschmolzenem Zustande nimmt das Karbid noch Kohlenstoff auf, welcher in Form von Graphit beim Erkalten wieder auskristallisiert. Beim Erhitzen des Karbids mit überschüssigem Molybdänoxyd wird ersteres schon unterhalb des Schmelzpunktes entkohlt und geht in reines Molybdän über.

Natriumkarbid, C^2Na^2, ist bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht existenzfähig; es entsteht beim Ueberleiten von Acetylen über auf 220 bis 230° erhitztes Natrium. Bei niedrigerer Temperatur wird Mononatriumacetylen C^2HNa gebildet [3]).

Das Natriumkarbid ist ein weißes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver von $D_{15} = 1,575$ und der Bildungswärme —9,8 Kal.; es ist unempfindlich gegen Schlag und Reibung. Sauerstoff und trockene Luft sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen entsteht unter Lichterscheinung Natriumkarbonat. Mit trockenem Chlor reagiert es unter blendender Lichterscheinung und Bildung von Kohle; Brom wirkt mitunter explosiv, Jod weniger heftig unter Bildung von C^2J^4. Phosphor reagiert heftig und bildet Phosphornatrium. Sehr kleine Mengen des Karbids entwickeln mit Wasser Acetylen, größere Mengen rufen damit eine heftige Explosion und Abscheidung von Kohle hervor. Salzsäuregas bewirkt Entflammung und Bildung von NaCl, C und H. Die Oxyde des Stickstoffs, sowie Chlorate, Nitrate, Dichromate geben mit dem Karbide äußerst explosive

[1]) Moissan, Compt. rend. **122**, p. 362 (1896).
[2]) Moissan, Compt. rend. **126**, p. 302.
[3]) Whitehead, U.S.A.P. Nr. 555796 (1896).
[4]) Moissan, Compt. rend. **122**, p. 421 (1896); s. a. Troost u. Hautefeuille, daselbst **80**, p. 909.
[5]) Moissan, Compt. rend. 1895, p. 1320.

Mischungen; sehr gefährlich sind ferner die Chlorverbindungen von Phosphor, Aluminium, Eisen und Blei [1]).

Neodymkarbid, NeC^2, wird durch 4 Minuten langes Erhitzen einer Mischung von 250 g Ne^2O^3 und 26 g Zuckerkohle im elektrischen Ofen durch einen Strom von 900 A. und 50 Volt als geschmolzenes, leicht auseinander fallendes Korn erhalten [2]). Es stellt gelbe, mikroskopische, hexagonale Lamellen von D = nahezu 5,15 dar. Wasser zersetzt das Karbid zu Hydrat und einem Gemisch von gasförmigen (C^2H^2, wenig CH^4 und Homologen und noch weniger C^2H^4), flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen. Ammoniak erzeugt bei 1200° ein schwarzes Nitrid, das mit Wasser in Ammoniak und Kohlenwasserstoffe zerfällt.

Praseodymkarbid, PrC^2, wird wie das vorige aus 250 g PrO^2 und 32 g Kohle dargestellt und hat dieselben Eigenschaften wie Neodymkarbid, nur ist sein Nitrid gelb gefärbt. Dichte 5,10 [2]).

Rubidiumkarbid, Rb^2C^2, aus seiner Acetylenverbindung durch Erhitzen im Vakuum erhalten, gleicht dem Caesiumkarbid. Wird es, mit Calciumkristallen bedeckt, im Vakuum erhitzt, so tritt Ca an Stelle von Rb, welches letztere sich als glänzender Metallspiegel an den kalten Teilen der Röhre niederschlägt.

Samariumkarbid, SaC^2, wird im elektrischen Ofen durch einen Strom von 900 A. und 45 Volt aus einem Gemisch von 200 g Sa^2O^3 und 20 g feingepulverter Kohle erhalten. Es bildet hexagonale, durchsichtige, gelbe Kristalle von der spez. Dichte 5,86 [3]).

Siliciumkarbid, Karborundum s. u. S. 384.

Strontiumkarbid, SrC^2, aus Strontiumoxyd und Kohle im elektrischen Ofen, gleicht dem Baryumkarbid [4]).

Thoriumkarbid, ThC^2, wird in derselben Weise wie Yttriumkarbid dargestellt [2]); die Reaktion dauert 4 Minuten. Das Thoriumkarbid stellt eine homogene, zusammengeschmolzene, leicht spaltbare Masse dar, die aus mikroskopisch kleinen, gelben, durchsichtigen Kristallen zusammengesetzt ist und bei 18° das spez. Gew. 8,96 hat. Bei dem Uebergießen mit Wasser entsteht neben kleinen Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe ein Gasgemenge, welches aus 47 bis 48,5% Acetylen, 27,5 bis 31% Methan, 5,5 bis 6% Aethylen und 16 bis 18,3% Wasserstoff besteht [5]).

Urankarbid, U^2C^3, hat Moissan [6]) durch Erhitzen von grünem Uranoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen dargestellt. Das dafür verwendete reine Uranoxyd wurde aus dem kleine Mengen Eisen und beträchtliche Mengen von Alkalien enthaltenden käuflichen Oxyde in der Weise hergestellt, daß dieses in Nitrat verwandelt, letzteres zweimal umkristallisiert und dann in Aether gelöst wurde. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand von reinem Nitrate gibt beim Glühen das Oxyd, von welchem 500 g in inniger Mischung mit 60 g Zuckerkohle unter Anwendung eines Stromes von 900 A. und 50 Volt eingeschmolzen wurden. Das Urankarbid wird so als geschmolzene, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse von metallischem Aussehen, der Härte 8 und dem spez. Gew. 11,28 erhalten. Bei gelindem Erhitzen im Fluorstrome entflammt das Karbid, während Chlor dieselbe Erscheinung erst bei 350° hervorruft. Brom und Jod wirken erst bei noch höherer Temperatur ein; im Sauerstoff verbrennt das Karbid mit lebhaftem Glanze bei 370°; Mineralsäuren wirken in der Kälte langsam, in konzentriertem Zustande und in der Wärme dagegen lebhaft ein. Durch Wasser wird Urankarbid in interessanter Weise zersetzt: Es entwickelt sich Gas, das ungefähr zu $^4/_5$ aus Methan besteht, während der Rest aus Wasserstoff und geringen Mengen Aethylen und Acetylen besteht. Zu diesem Gasgemenge wird aber nur etwa $^1/_3$ des Kohlenstoffgehaltes des Karbides verbraucht, während die restierenden $^2/_3$ zur Bildung flüssiger und fester, gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe Veranlassung geben.

Vanadiumkarbid, VaC, erhielt Moissan [7]) bei 10 Minuten langem Erhitzen von Vanadiumpentoxyd mit Kohle in einer Kohleröhre unter Verwendung

---

[1]) Camille Matignon, Compt. rend. **124**, p. 716 u. 775; **125**, p. 1033. Moissan, daselbst **126**, p. 302.
[2]) Moissan, Compt. rend. **131**, p. 595 (1900).
[3]) Moissan, Compt. rend. **131**, p. 924 (1900).
[4]) Moissan, Compt. rend. **118**, p. 501. 556. 683.
[5]) Moissan u. Etard, daselbst **122**, p. 573 (1896).
[6]) Compt. rend. **122**, p. 274 (1896),
[7]) Moissan, Compt. rend. **122**, p. 1297 (1896).

von Strömen von 900 A. und 50 Volt. Dasselbe kristallisiert, verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur, ritzt Quarz, wird auch von kochendem Wasser nicht angegriffen und hat das spez. Gew. 5,36.

Wolframkarbid, Wo_2C, erhielt Moissan[1]) durch Erhitzen von Wolfram oder Wolframsäure mit überschüssiger Kohle in seinem elektrischen Ofen. Dasselbe ist von grauer Farbe, hat bei 18° das spez. Gew. 16,06, ritzt Korund mit Leichtigkeit und nimmt in geschmolzenem Zustande noch Kohlenstoff auf, den es aber beim Erkalten als Graphit wieder abscheidet. Kochende Salpetersäure löst das Karbid; ebenso oxydieren auch andere Oxydationsmittel dasselbe in der Hitze.

Ein Wolfram-Chromkarbid, $Wo^2C3Cr^3C^2$, erhielt Moissan durch Erhitzen von Chromoxyd, Wolframsäure und Kohle[1]).

Yttriumkarbid, YC^2, haben Moissan und Etard[2]) aus einem innigen Gemische von reiner Yttererde und Zuckerkohle dargestellt. Die Mischung wurde mit Hilfe von Terpentinöl und Druck in kleine Zylinderform gebracht, diese im Perrot-Ofen gebrannt und in einer einseitig geschlossenen Kohleröhre mit Strömen von 900 A. und 50 Volt reduziert. Das Karbid entsteht unter reichlicher Entwicklung von Metalldämpfen in 5 bis 6 Minuten als zerreibliche, zusammengeschmolzene, aus mikroskopischen, durchsichtigen, gelben Kriställchen zusammengesetzte Masse vom spez. Gew. 4,13 bei 18°. Dasselbe wird durch Wasser leicht zersetzt und liefert dabei ein aus ca. 72% Acetylen, ca. 19% Methan, ca. 4,5 bis 5% Aethylen und ca. 5% Wasserstoff bestehendes Gasgemenge.

Zirkonkarbid, ZrC, entsteht nach Moissan und Lengfeld[3]), wenn man ein mit etwas Terpentinöl angerührtes Gemisch von Zirkonerde und Kohle in Zylinder preßt und diese in einer einseitig geschlossenen Kohleröhre 10 Minuten lang mit Strömen von 1000 A. und 50 Volt erhitzt. Das Karbid ist von grauer Farbe, metallischem Aussehen und kristallinisch. Es ist härter als Glas und Quarz, ritzt aber Rubin nicht. Es ist an der Luft unveränderlich, löst in geschmolzenem Zustande Kohlenstoff, den es beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet; wird von Wasser, selbst bei Dunkelrotglut, nicht angegriffen, dagegen leicht durch Halogene, Schwefelsäure, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel in der Wärme zersetzt.

Ein Zirkonkarbid, ZrC_2, hat Troost[4]) mit Strömen von 30 bis 55 A. und 70 Volt dargestellt.

Calciumkarbid

erfordert wegen seiner großen technischen Bedeutung eine eingehendere Besprechung. Das Calciumkarbid CaC^2 hat Davy 1836 wahrscheinlich bereits in Händen gehabt[5]); 1862 wurde es von Wöhler dargestellt[6]) und seine Eigenschaft, durch Wasser unter Acetylenbildung zu zerfallen, erkannt. Wöhlers Verfahren, Erhitzen einer Calcium-Zinklegierung mit Kohle, war zu kostspielig, um im großen verwendbar zu sein, ebenso wie das von Travers[7]), welcher durch Erhitzen von Natrium, Chlorcalcium und Retortengraphitpulver eine 16% Karbid haltende Schmelze gewann. Moissan glückte dann die Darstellung aus Kohle und Kalk im elektrischen Ofen, eine Methode, die auch von Willson in Spray (Nordkarolina) zur Herstellung des Karbides zu technischen Zwecken benutzt wurde. Willson benutzte den nebenstehend abgebildeten Ofen (Fig. 210). Das Mauerwerk A umhüllt den aus Kohle hergestellten Tiegel, der die Beschickung, ein Gemisch von Kalk und Koks (Steinkohle und Anthrazit sind ungeeignet), aufnimmt. Der Tiegel ruht auf einer Metallplatte b, um durch diese mit der Stromleitung in Verbindung gebracht zu werden. Durch den Deckel E

[1]) Compt. rend. 123, p. 13 (1896). Daselbst 137, p. 292 (1903).
[2]) Moissan und Etard, ebenda 122, p. 573 (1896).
[3]) Compt. rend. 122, p. 651 (1896).
[4]) Daselbst 116, p. 1227.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 23, p. 144.
[6]) Daselbst 124, p. 220.
[7]) Proc. Chem. Soc. 1893, p. 15.

wird ein kräftiger Kohlestab C so eingeführt, daß zwischen ihm und der Beschickung ein Lichtbogen überspringen kann. Willsons Apparat gestattete die Anwendung von Strömen von 4000 bis 5000 Ampères.

Bald nachdem die Technik auf das Calciumkarbid aufmerksam geworden war, begann man auch in Europa dasselbe darzustellen. Da es zunächst an eigenen Oefen dafür ebenso fehlte, wie an Erfahrungen für den Bau derselben, benutzte man zur Herstellung des Karbids vielfach Cowles- und Héroult-Oefen (S. 290 u. 291), die zur Gewinnung von Aluminiumbronzen oder Aluminium gedient hatten. Man machte aber bald die Erfahrung, daß jene Oefen für eine ökonomische Darstellung des Karbids ganz ungeeignet sind. In kurzer Zeit hat sich daher eine eigene Technik für die Karbidfabrikation ausgebildet und besondere Ofenkonstruktionen sind vielfach entstanden. Unter den jetzt arbeitenden Oefen findet man solche mit unterbrochenem und solche mit kontinuierlichem Betriebe. Ehe wir darauf etwas näher eingehen, seien die Bedingungen festgelegt, die für eine ökonomische Karbidfabrikation erforderlich sind. Diese bestehen in der Aufrechterhaltung eines möglichst wenig schwankenden Stromes; in der Beseitigung des überaus lästigen Zerstäubens des Rohmaterials; in der Vermeidung allzu hohen Elektrodenverbrauchs und endlich in der Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute. Das Zerstäuben des Rohmaterials zu verhindern und den Elektrodenverbrauch möglichst klein zu halten — darin liegen die Hauptschwierigkeiten der Karbidfabrikation.

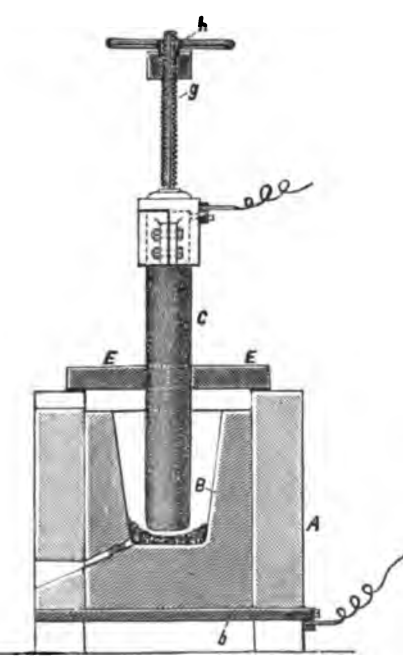


Fig. 210. Elektrischer Schmelzofen zur Gewinnung von Calciumkarbid.

An die Baumaterialien sind in der Regel hohe Anforderungen nicht zu stellen, da das Karbid nur in der Nähe des Lichtbogens entsteht und die schlechte Wärmeleitung der Rohstoffe eine bedeutende Erwärmung der Ofenmauern verhindert (s. dazu S. 380).

Die Rohmaterialien bestehen in getrocknetem und gemahlenem Koks oder Holzkohle und gepulvertem Aetzkalk, beide innig miteinander gemischt. Die Calciumkarbidfabrik zu Vernier bei Genf [1]) verfährt z. B. dabei wie folgt: Der Koks enthält 5 % Asche und der Kalk enthält 99 bis 99,5 % CaO. Ersterer wird in einem Poch- und Mühlenwerk zerkleinert und dann von einem aus einem mit Förderbechern besetzten endlosen Riemen bestehenden Elevator auf ein rotierendes Zylindersieb gehoben. Der durch dasselbe fallende Koks gelangt in eine Transportschnecke, welche ihn zum Trocknen in einen weiten geneigten, innen mit Längsrippen versehenen, rotierenden Eisenblech-

[1]) L'éclairage électrique 1897, p. 351.

zylinder befördert, durch welchen trockene Luft streicht. Aus dem Trockenzylinder gelangt die Kohle in einen gemauerten Lagerraum. Aus diesem wird dieselbe zwecks Mischung mit Kalk durch einen Becherriemen in eine Transportschnecke befördert, in welche gleichzeitig ein zweiter von derselben Transmission angetriebener Becherriemen den pulverisierten Kalk bringt. Das richtige Verhältnis beider Materialien wird durch die verschiedene Geschwindigkeit der beiden Becherwerke hergestellt; die Mischung vollzieht sich durch die Bewegung der Transportschnecke. Auf 1000 kg Kalk kommen 900 kg Koks zur Verwendung.

Die Oefen für unterbrochenen Betrieb sind im Prinzip dem oben abgebildeten Willson-Ofen ähnlich. Sie sind charakterisiert dadurch, daß die Reaktion in einem Kohletiegel vor sich geht, der auf einer leitenden Platte montiert oder von einem leitenden Mantel umgeben ist. Tiegel und Umhüllung sind gleichzeitig die eine Elektrode, während die andere durch einen in den Tiegel ragenden, verstellbaren Kohlestab gebildet wird. Da das Karbid nur in der Lichtbogenzone entsteht, so hat man im Interesse der Ausbeute dafür Sorge zu tragen, daß die Rohmaterialmischung nach und nach in die Reaktionszone gelangt. Das Karbid wird so in Form von Blöcken gewonnen, die nach dem Abkühlen aus den Oefen entfernt werden müssen.

Von Interesse ist übrigens, daß nach Untersuchungen von Gin und Leleux[1]) das Calciumkarbid in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens dissoziiert, so daß es notgedrungen erst in einer gewissen Entfernung von demselben, wo die Temperatur schon etwas gesunken ist, entstehen kann (vergl. Graphitbildung S. 360).

Die Tiegelöfen mit periodischem Betrieb sind nicht als das Ideal der Karbidöfen anzusehen. Die Arbeit muß unterbrochen werden, damit die Tiegel erkalten können. Damit ist naturgemäß ein großer Wärmeverlust verbunden, gleichzeitig wird auch der Verbrauch an Elektrodenkohle ein großer werden, da mit jeder Unterbrechung die Kohlen an Widerstandsfähigkeit einbüßen.

In viel günstigerer Weise muß der Prozeß sich gestalten, wenn das Reaktionsprodukt aus dem Tiegel flüssig abgestochen werden kann, wie es die Fig. 210 zeigt. So ist es in der oben angegebenen Fabrik zu Vernier z. B. der Fall. Dort bestehen die Oefen aus weiten zylindrischen Tiegeln von 1,5 m Durchmesser und 0,8 m Höhe aus gepreßter Kohle, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen sind in verschiedenen Höhen angebracht, mittels deren man den geschmolzenen Ofeninhalt aus verschiedenen Höhen des Ofens abziehen kann. Oben sind die Oefen mit einem zylindrischen Aufsatze aus Eisenblech zum Einfüllen der Beschickung versehen. Jeder Ofen wird mit 6000 A. und 57 Volt betrieben, beansprucht also fast 500 PS. Jede der in die einzelnen Tiegel eintauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohleblöcken von 1,5 m Länge und 13 : 23 cm Dicke gebildet, deren Gesamtquerschnitt 1794 qcm und deren Gewicht bis zu 390 kg beträgt. Besondere Klemmen drücken die metallenen Stromzuführungen gegen die Kohleflächen. Die Oefen sind transportabel und laufen auf Rollen; während des Betriebes stehen sie über Vertiefungen, damit bei etwaigem Durchschmelzen eines Ofens

[1]) Compt. rend. **126**, p. 236.

kein Unheil angerichtet wird. Mit diesen Oefen läßt sich ein kontinuierlicher Betrieb aufrechterhalten.

Ganz ähnlich dem oben abgebildeten Willson-Ofen ist der Bullier-Ofen der Société des carbures métalliques in Paris, ebenfalls ein Tiegelofen mit Abstich. Die obere Elektrode ist ein aus einzelnen Längslamellen zusammengesetzter Kohleblock, hat 25 : 25 cm Querschnitt für 3000 A. Belastung und 1 m Länge. Um das Verstäuben tunlichst herabzudrücken, wird nicht pulverförmige, sondern grobstückige Beschickung in den Ofen gebracht und dafür gesorgt, daß das unten in der Lichtbogenzone entstehende Kohlenoxyd nicht als Stichflamme, sondern allseitig um die Elektrode herum die Beschickung durchbricht. Um das Abbrennen der Elektrode zu verhindern, ist sie mit Wasserglas und Asbest überzogen. Die Abstichöffnung wird mit Kohle, die einen Teil der Bodenelektrode ausmacht, gefüttert, so daß das abfließende Karbid im Wirkungsgebiet der elektrischen Heizung bleibt, solange es im Ofen ist und in der Ausflußöffnung möglichst schwer einfriert. Die Leistung des Ofens wird zu 3½ bis 4 kg Karbid pro PS-Tag angegeben; die Beschickung für 1 t Karbid beträgt 1500 bis 1700 kg, und zwar wird nicht das theoretische Verhältnis 56 Kalk zu 36 Kohlenstoff, sondern von ersterem ein Ueberschuß genommen, da dieser den Schmelzpunkt des Karbids herabdrückt und das Auslaufen des Schmelzgutes begünstigt. Die Gesellschaft erzeugt täglich in 18 solchen Oefen 20 bis 22 t Karbid[1]).

Fig. 211 zeigt einen mit mehr oder weniger Abänderungen oft wiederholten Tiegelofen von Tenner[2]). Charakteristisch für denselben ist, daß der Ofenboden auf einem auf Schienen laufenden Wagengestelle A ruht und demgemäß auswechselbar ist. Er besteht aus einer starken Eisenplatte a, auf welche eine 20 cm hohe Schicht k von Elektrodenkohle oder Koks mit Steinkohlenteer aufgebracht wird, so daß sie die Herdsohle bildet. Sie ist durch Kabel p mit dem Dynamo verbunden und funktioniert gleichzeitig als Elektrode. Senkrecht über dem Boden ist die aus Kohlebündeln bestehende zweite Elektrode in aufziehbarer Aufhängung mit Spindelantrieb angeordnet. Die während der Reaktion auftretenden Gase und der durch die Stichflamme des Lichtbogens aufgewirbelte Staub entweichen durch d. Ist ein durch die Dimensionen des Ofens gegebener Karbid-

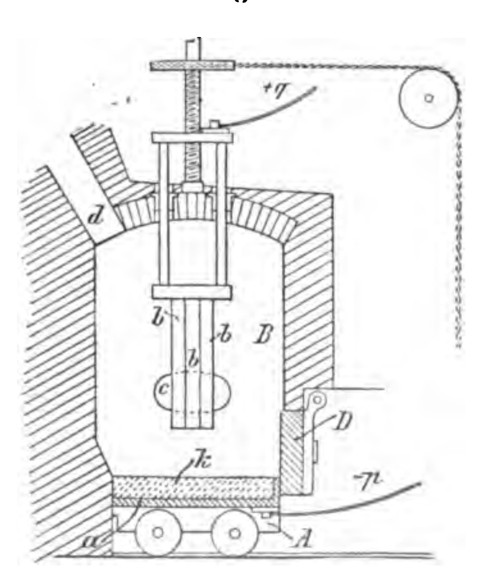


Fig. 211. Tenners Karbidofen.

[1]) Haber, Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung. Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, p. 185.
[2]) D.R.P. Nr. 88364. Abbild. aus Dammers chem. Technologie V.

kuchen entstanden, so wird die obere Elektrode hochgezogen, der Strom abgestellt, der Wagen herausgezogen und durch einen neuen ersetzt. Das Karbid wird aus dem Kuchen ausgelesen und der Rest nach Maßgabe seiner Zusammensetzung der Beschickung zugesetzt.

Diesen fahrbaren Unterteil des Ofens finden wir in den Oefen von Gin und Leleux wieder, welcher von der Compagnie électro-métallurgique in Paris und von der Calciumkarbidfabrik Meran[1] in Betrieb genommen ist. Auf einem fahrbaren Gestell steht ein in Eisen gefaßter Mauerklotz, der in der Mitte als Elektrode eine Kohleplatte trägt; auf dem Klotze erhebt sich der Tiegel in Gestalt von vier Flußeisenblechen, die an den Ecken zusammengefügt sind und durch leicht entfernbare Bolzen mit dem Untergestell zusammenmontiert werden. Dieser Eisentiegel ist nicht ausgemauert; es ist das nicht erforderlich, weil, wie wir sahen, die Reaktion sich nur in der Lichtbogenzone abspielt und die schlecht wärmeleitende, nicht in diese Zone gelangende Beschickungsmasse zwischen dem eigentlichen Reaktionsherd und den Tiegelwänden diese vollkommen schützt. Der Tiegel wird unter ein ebenes Dach von Mauerwerk gefahren, das von vier gemauerten Pfeilern getragen wird, und die Fuge zwischen Dach und Tiegel mit Lehm verschmiert. Durch die Mitte des Daches wird die obere bewegliche Elektrode eingeführt und ebenfalls die grobkörnige Beschickung eingeworfen. Die Reaktionsgase werden unter dem Dach durch einen Schornstein oder Motor abgesogen. An der Ofenvorderwand sind einige feuerfeste Steine im Innern eingebaut, so daß das feuerflüssige Karbid zwischen ihnen ablaufen kann. Die Beschickung wird im Verhältnis 66 CaO : 34 C, also mit großem Kalküberschuß, zusammengesetzt. Im Verlaufe von einigen Arbeitstagen bekleidet sich das Innere der Oefen nach und nach mit einer Kruste festen Karbids, so daß schließlich das Durchstoßen der Abstichöffnungen nicht mehr ausführbar ist. Man läßt dann das Karbid im Ofen und hebt, ohne den Strom zu unterbrechen, die Elektrode allmählich höher, bis der Ofen fast ganz mit Karbid gefüllt ist. Dann wird die Elektrode ganz aus dem Ofen herausgezogen und über einen Nebenofen gebracht, der sogleich in Betrieb kommt. Das in dem außer Betrieb gesetzten Ofen verbliebene Karbid wird mit dem eisernen Ofenmantel herausgehoben; er bildet Blöcke von 1 m Durchmesser und 900 bis 1000 kg Gewicht. Solange die Blöcke rotglühend sind, lassen sie sich leicht zerschlagen. Die Klumpen werden von einer Brechmaschine zerkleinert und sortiert. Nach Angaben der Pariser Gesellschaft (Haber, l. c.) werden 4,5 kg sehr gutes Karbid pro PS-Tag erreicht und für 1 t Karbid 1560 kg Beschickung gebraucht. In der Meraner Fabrik[2]) beliefen sich die Gestehungskosten für 1 t Karbid auf 145 Mk.

Auf ganz anderem Prinzip aufgebaut ist der Ofen von Rathenau, dessen interessante Entwicklung erläutert sei. Bei der ursprünglichen Konstruktion (Fig. 212) war in dem Ofenschacht ein Kohletrichter BB eingesetzt, so daß nur die schmalen Fugen SS übrig blieben, aus denen die Stichflamme den Ausweg fand. Der Trichter war von dem Kohle-Kalk-Gemisch so angefüllt, daß die Kohleelektrode K fast bis zur Stromzuführungsstelle Z praktisch luftdicht in der Beschickung ein-

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 6, p. 208 (1899).
[2]) Die Fabrik steht zur Zeit.

gebettet war. Es zeigte sich indessen, daß die Vorwärmung der Rohstoffe in solchem Ofen insofern unvollkommen ist, als die Stichflamme gegen dieselben durch eine Kohleplatte isoliert ist, und die strahlende Wärme des Lichtbogens nur einen kleinen Teil des Materials trifft, wogegen sie teilweise durch die seitlichen Abzugskanäle entweicht. Diesem Uebelstande wurde dadurch abgeholfen[1]), daß man den Ofen an der Grundfläche erweiterte und ihn gleichzeitig in der Weise erhöhte, daß die Abzugsöffnung nicht mehr in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens lag. Bei der durch die Fig. 213 schematisch dargestellten Anordnung entsteht die neue Schwierigkeit, daß der entstehende Hohlraum $ABCDEE_1$ sich nahezu vollständig mit Rohmaterial anfüllt und daß infolgedessen die Wirkung des Abzugkanals S aufgehoben wird, die in der Abführung der Stichflamme ohne Aufwirbeln des Materials besteht. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit wurde die Entfernung der Kohlenelektrode K von den Endpunkten der Kohlebalken E und E_1 so weit verringert und die freibleibende Spalte durch Holzkohle verschlossen, so daß an dieser Stelle kein Rohmaterial mehr durchfallen konnte. Ferner wird das Material in der Weise zwischen E und D der Elektrode zugeführt, daß eine einseitige Schüttung entsteht, die an der Basis nur wenig über die Kohleelektrode hinausreicht. Die Schüttung T (Fig. 214) hat nunmehr die Form CDEH; sie wird an ihrer Grundfläche zwischen H und der Elektrode von der Stich-

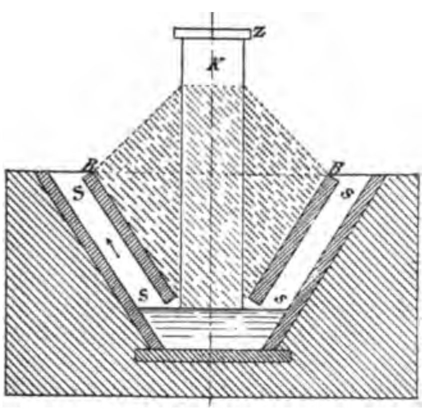
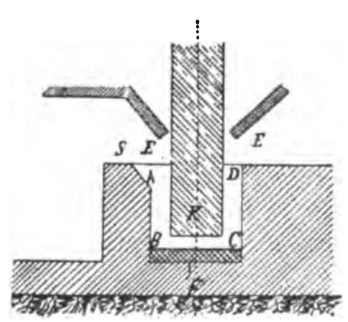


Fig. 212. Rathenau-Ofen (ältere Konstruktion.)



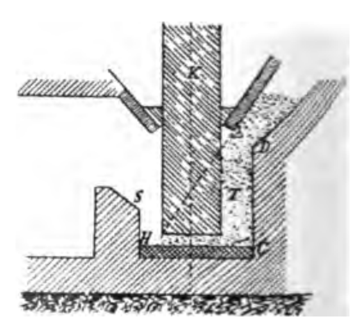



Fig. 213. Fig. 214.
Rathenau-Ofen (neuere Form).

flamme leicht durchbrochen, ohne daß von dem Materiale, das an dieser Stelle schon im Zustande der Sinterung ist, allzuviel nachstürzt. Wenn auch die Schüttung die Form einer Kegelfläche nicht zu jeder Zeit

[1]) D.R.P. Nr. 99232.

bewahrt, so bleibt doch erfahrungsmäßig die einseitige Verteilung der Masse bei vieltägigem Betriebe des Ofens erhalten.

Verwendet man einen Ofen, bei dem das fertige geschmolzene Produkt durch Abstechen entfernt wird, so empfiehlt es sich, eine Vorkehrung zu treffen, die es verhindert, daß einerseits beim Abstechen zu viel Rohmaterial vom Fluß mitgenommen wird, und anderseits nach dem Abstiche zu große Mengen frischen Materials in den Lichtbogen gelangen. Dies wird verhindert, indem man in der Höhe von D einen Schieber, bestehend aus einem Kohlenblock oder dergl., anbringt, mittels dessen man die Zufuhr des Materials unterbrechen kann. Genügende Zeit vor dem Abstiche wird der Schieber geschlossen. Das im Ofen befindliche Rohmaterial ist alsdann bis zum Augenblick des Abstichs verbraucht; ist dieser beendet, so wird der Schieber allmählich geöffnet, so daß das kühlere Material nicht allzu plötzlich in den Lichtbogen gelangen und die umgebende Temperatur erniedrigen kann, so daß ein teilweises Erstarren des neu entstandenen Produktes eintritt. Bei der Einrichtung Fig. 215 ist der gemauerte Herd H mit einer starken Kohleschicht K^1 ausgekleidet. Unter derselben liegt auf der

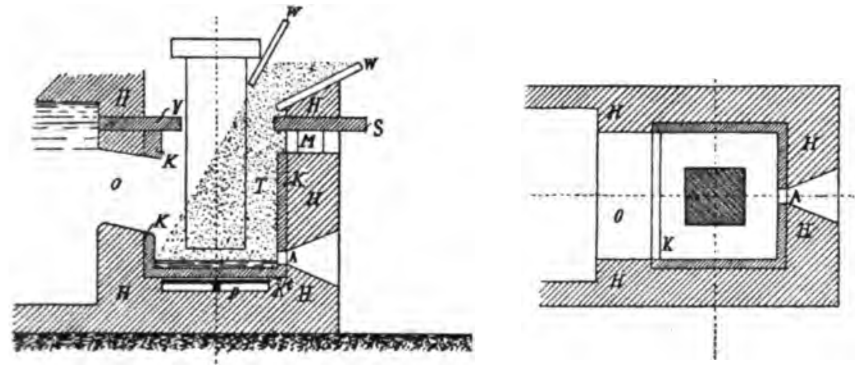


Fig. 215. Rathenau-Ofen mit einseitiger Schüttung und Abschlußschieber.

Sohle des Ofens die eiserne Stromzuführungsplatte P. Nach oben ist der Ofen abgeschlossen durch Kohlenplatten V und auf der Seite der Schüttung durch den beschriebenen Schieber S. Dieser ruht auf einer Lage von Magnesitsteinen M, welche ihn gegen das Kohlenfutter isolieren und ihrerseits so gelegt sind, daß sie auf der einen Seite der strahlenden Wärme möglichst entzogen, auf der anderen Seite von der Außenluft gekühlt sind. In die Ofenwandung ist die Abstichöffnung A eingelassen; durch die Trichterwände W gelangt das Rohmaterial in den Ofen; dort bildet es die einseitige Schüttung T, während die Stichflamme auf der der Schüttung gegenüberliegenden Seite des Ofens durch die Abzugsöffnung O in die nebenan befindliche Staubkammer gelangt, wo das mitgerissene Rohmaterial sich sammelt.

Dieser Ofen hat sich gut bewährt; er befindet sich mit geringen Abänderungen seit einer Reihe von Jahren in Rheinfelden und Bitterfeld im Dauerbetriebe. 1 PS gibt etwa 1 t Karbid pro Jahr; die Produktionskosten für 1 t Karbid sind bei Wasserkraft (mindestens) 80 Mk., bei Dampfkraft 160 Mk.

Es sei an dieser Stelle gleich erwähnt, daß Rathenau zum Entfernen

des Siliciums aus den Rohstoffen bezw. dem Karbid der Beschickung soviel Eisen zuschlägt, daß sämtliches Silicium durch Eisen gebunden wird. Das Ferrosilicium sammelt sich unter dem Calciumkarbid an[1]).

Auch in dem Ofen von Siemens & Halske (Fig. 216)[2]) liegt die obere Elektrode ganz in der Beschickung; dieselbe ist aber kein fester Block, sondern ein Kasten aus Kohleplatten, durch welchen die Reaktionsgase in eine Staubkammer entweichen, aus der sie dem Ofen durch Rohre zur Heizung zugeführt werden; an dem unteren konischen Teil des Ofens setzt sich ein Knierohr an, das bei Beginn der Arbeit mit der Beschickung vollgefüllt wird. Das im Ofen erzeugte flüssige Schmelzgut fließt in dieses Rohr und schiebt sich langsam in demselben vor, so daß es sehr abgekühlt schließlich aus demselben herausfällt.

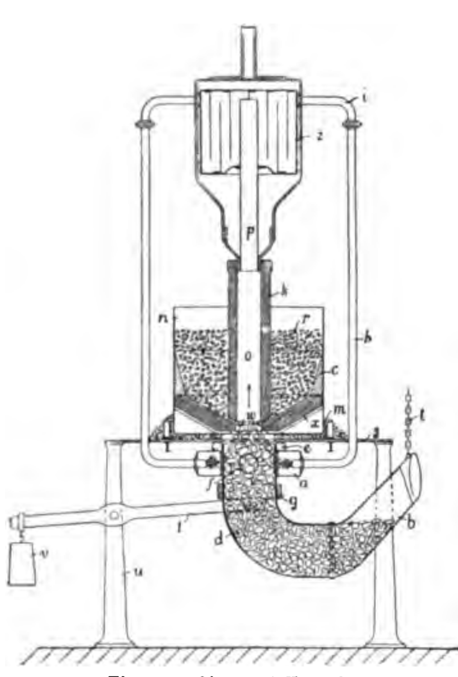


Fig. 216. Siemens' Karbidofen.

Es wird bei dieser Anordnung das Stäuben fast ganz vermieden; die Elektroden sind vor dem Abbrennen geschützt, da sie im kontinuierlichen Betriebe niemals mit Luft in Berührung kommen, und es tritt endlich auch nie eine Flamme aus dem Ofen heraus.

Von Interesse ist ferner der Ofen von J. L. Roberts in Niagara Falls[3]), der aus einem an einem Ende offenen, am anderen geschlossenen eisernen Kasten besteht; unter dem Fülltrichter wird ein endloses Band

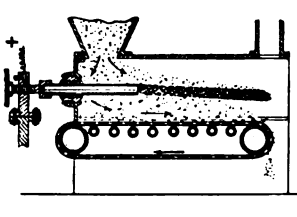
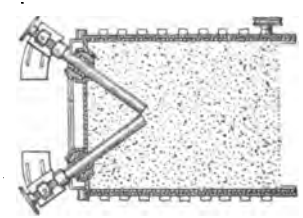
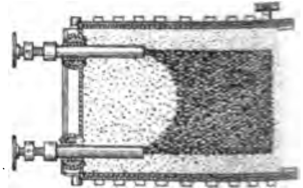


Fig. 217.


Fig. 218.
Karbidofen nach Roberts.


Fig. 219.

aus mit Asbestfäden überzogenem Drahtgewebe langsam vorbeigeführt. Die Kohleelektroden liegen ganz in der Beschickung. Zu Anfang des

[1]) D.R.P. Nr. 122266 von 1899; Engl. Pat. Nr. 6038 von 1900; Oesterr. Pat. Nr. 2976 von 1901; U.S.A.P. Nr. 676514.

[2]) D.R.P. Nr. 106049 von 1899; s. a. die Patente derselben Firma Nr. 97406 und Nr. 102241.

[3]) D.R.P. Nr. 100476.

Prozesses werden die Elektroden zur Lichtbogenbildung aneinander geführt (Fig. 218) und dann allmählich auseinandergezogen, bis sie einander parallel sind (Fig. 219); dabei wird das Transportband in Bewegung gesetzt, welches das gebildete Karbid langsam von den Elektroden entfernt; sobald die Karbidplatte am Ausgange ankommt, fällt das unter ihr liegende unveränderte Beschickungsmaterial über die Antriebsrolle in einen Behälter und wird durch den Trichter wieder dem Ofen zugeführt. Das fertige Karbid wird zerschlagen.

Diese Idee finden wir in veränderter Form in der in Amerika viel gebrauchten Konstruktion von Horry[1]) wieder. Unsere Fig. 220 u. 221 zeigen einen Ofen in Seitenansicht und einen Schnitt desselben in der Ebene 2 . . . 2. Die Elektroden a und a_1 liegen in einem mit feuerfesten Steinen h_1 und feuerfestem Tone h_2 ausgesetzten Trichter h;

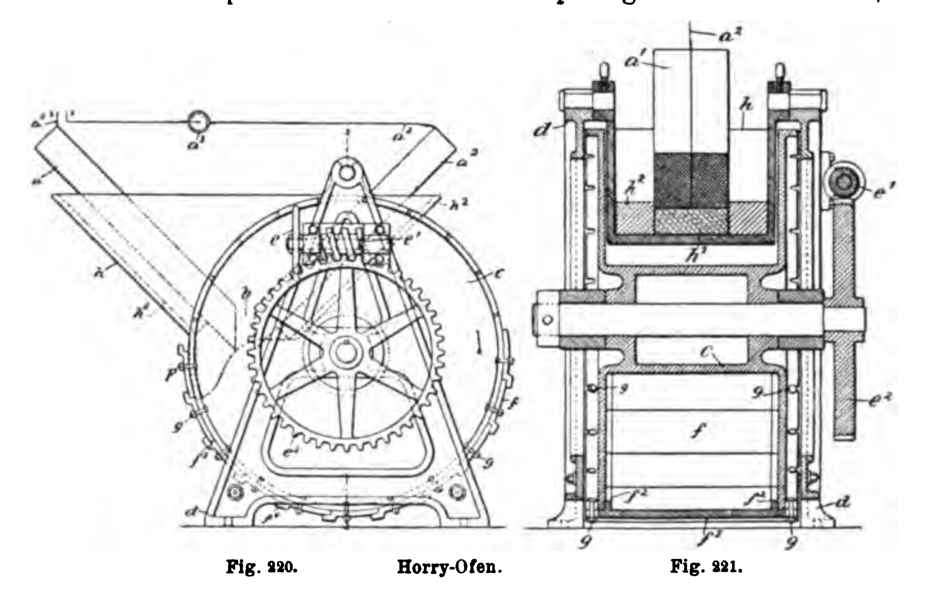


Fig. 220. Horry-Ofen. Fig. 221.

zwischen ihnen wird die Beschickung so aufgegeben, daß sie die Lichtbogenzone b passieren muß. Um diese Beschickungs- und Schmelzvorrichtung bewegt sich, nach Bedarf durch das Schneckengetriebe e, e_1, e_2 in Drehung versetzt, eine U-förmig vertiefte Walze c, deren Peripherie teilweise durch Platten f, die durch Bolzen g gehalten werden, bedeckt werden kann. Sobald die Anhäufung leitender Schmelzprodukte sich am Galvanometer a_3 durch Sinken des Widerstandes bemerkbar macht, wird die Walze in der Richtung des Pfeiles (Fig. 220) gedreht, bis wieder die richtigen Stromverhältnisse vorhanden sind. Bei F wird dann eine neue Platte f eingesetzt und dafür eine an der gegenüberliegenden Seite abgenommen. Das geschmolzene Karbid bildet so um die Walze c herum einen Ring, der während der Umdrehung abkühlt und erstarrt, um stets an der geöffneten Seite der Trommel herausgestochen zu werden.

Es sind im vorstehenden die wichtigsten Typen der Karbid-

[1]) D.R.P. Nr. 98974 von 1897.

Lichtbogenöfen besprochen; man kann natürlich auch in Widerstandsöfen, und zwar nach mancher Richtung hin günstiger, den Prozeß vor sich gehen lassen, doch bringt deren Anwendung eine Schwierigkeit mit sich, die nicht zu unterschätzen ist. Wir sahen, daß in Lichtbogenöfen die Karbidbildung nur in der Lichtbogenzone stattfindet; außerhalb derselben schwächt sich die Temperatur nach den Ofenwandungen schnell ab, so daß an die Feuerfestigkeit der Ofenbaumaterialien hohe Anforderungen nicht gestellt zu werden brauchen; bei Widerstandsöfen, in denen das geschmolzene Karbid selbst den Widerstand bildet, pflanzt sich die Wärme allseitig fort, so daß der Ofen selbst hohe Temperaturen vertragen muß. Als Beispiel solcher Oefen sei derjenige nach „Volta", Société anonyme Suisse de l'industrie électro-chimique[1]), welcher gute Betriebsresultate ergeben hat, kurz beschrieben (Fig. 222). Ein Blechkasten H, mit einer Füllung A aus Retortenkohle versehen, wird als Ofensohle verwendet; dieselbe ist mit dem einen Pole einer Elektrizitätsquelle verbunden. Um die Sohle A herum befindet sich ein Rand B aus Backsteinen, welcher die Sohle von einem Metallrahmen C isoliert, der ein Schmelzloch D besitzt. Die Sohle A trägt eine geeignete Anzahl Kohleblöcke, zwischen welchen

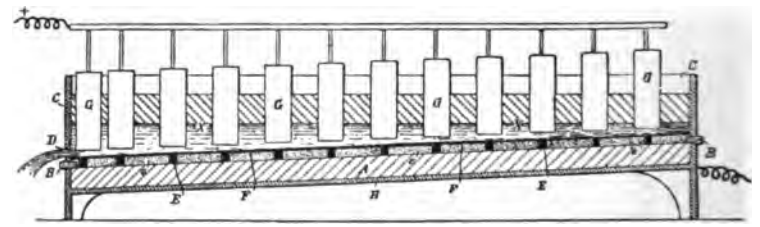


Fig. 222. Karbidofen der Gesellschaft „Volta".

auf der ganzen übrigen Fläche der Sohle Kohlepulver e gestreut ist, das von entsprechendem Korne sein soll, um einen schlechten Elektrizitätsleiter zu bilden. Durch diese Anordnung soll erreicht werden, daß die Erhitzung der behandelten Masse nicht mittels des Lichtbogens, sondern durch die in der Sohle selbst durch Erglühen eines Teils derselben erzeugte Wärme bewirkt wird. Die Kohlenpulverlage e ist mit Kohlenplatten verdeckt, welche nur die Blöcke freilassen und dazu bestimmt sind, das Kohlenpulver e an Ort und Stelle zusammenzuhalten; über der Sohle A sind bewegliche Elektroden G aufgehängt, die mit dem anderen Pole der Elektrizitätsquelle verbunden sind. Jede derselben ist über einem der Blöcke angeordnet. Werden bei eingeschaltetem Strome die Elektroden G bis zur Berührung der Blöcke heruntergelassen, so erglühen die letzteren. Die Höhe der Elektroden G wird dann entsprechend geregelt und die zu behandelnde Masse X, welche den Rahmen C ausfüllt, wird geschmolzen. Die Enden der Elektroden baden sodann in der geschmolzenen Masse und die Schmelzung erfolgt in kontinuierlicher Weise. Das geschmolzene Material fließt bei D ab.

Für die Darstellung des Karbides ist es gleichgültig, ob Gleichstrom oder Wechselstrom zur Verwendung kommt, da keine Elektrolyse

[1]) D.R.P. Nr. 101757.

stattfindet, sondern lediglich die hohe Temperatur die Reaktion zu stande bringt.

Das **Calciumkarbid** ist ein harter, deutlich kristallinischer, schwarzer Körper; abgesonderte Kristalle sind braunrot, undurchsichtig und glänzend. Es ist unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln und hat bei 18° das spez. Gew. 2,22. Seine elektrische Leitfähigkeit kommt der der Kohle nahe. Trockenes Karbid kann in einer Gasflamme stark erhitzt werden, ohne sich irgendwie zu verändern, dagegen entzündet es sich, wenn man es in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt und verbrennt dann mit starker Lichtentwicklung zu Calciumkarbonat.

Wasserstoff greift es weder in der Kälte noch in der Hitze an; ebenso ist Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; erst bei 245° wird das Karbid in einer Chloratmosphäre glühend, und es entsteht Chlorcalcium und Kohlenstoff. In trockenem Chlorwasserstoff verbrennt es unter Wasserstoffentwicklung.

Brom wirkt bei 350°, Jod bei 305° auf das Karbid ein; in Schwefeldampf tritt bei 500° Erglühen und Bildung von Schwefelcalcium und Schwefelkohlenstoff ein.

Phosphor reagiert unter Erzeugung von Phosphorcalcium, während Stickstoff, Silicium, Bor und die meisten Metalle ohne Einwirkung sind. Von Interesse und Bedeutung für die Stahlindustrie ist es, daß sich Calciumkarbid bei höherer Temperatur als Rotglut mit Eisen verbindet.

Kaliumchlorat und -nitrat oxydieren das Karbid bei Rotglut unter Bildung von kohlensaurem Kalk; Bleisuperoxyd oxydiert es schon bei Temperaturen, die unterhalb Rotglut liegen, unter Flammenerscheinung; das dabei entstehende Blei enthält Calcium und wird entflammt, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleichromat behandelt.

So beständig sich das Calciumkarbid unter den verschiedensten Eingriffen erweist, so unbeständig ist es gegen Wasser. Läßt man es auch nur kurze Zeit an feuchter Luft liegen, so zeigt es deutliche Spuren von Zersetzung; die Farbe hellt sich auf, die Oberfläche wird bröcklich und es geht von dem Karbide ein penetranter Knoblauchgeruch aus. Gießt man auf das Calciumkarbid Wasser, so tritt sofort stürmische Entwicklung eines Gases von demselben widerlichen Geruche ein. Dieses Gas ist Acetylen; der penetrante Geruch rührt von dem, dem Gase beigemischten Phosphorwasserstoff her. Das Calciumkarbid zerfällt unter der Einwirkung des Wassers leicht und vollständig in Acetylen und Calciumhydroxyd, gemäß der Gleichung:

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2.$$

In dieser Reaktion liegt zur Zeit noch die hauptsächlichste Bedeutung des Calciumkarbides.

Nach N. Caro erhält man aus Calciumkarbid Cyanmetall, wenn man Stickstoff bei nicht zu hoher Temperatur bei Gegenwart von Wasserdampf über das in geschlossenen Röhren oder Retorten befindliche Karbid leitet. Die Cyanidgesellschaft m. b. H. in Berlin bringt ein ca. 18% N enthaltendes Düngemittel in den Handel, das durch Einwirkung von Luftstickstoff auf CaC^2 bei höherer Temperatur hergestellt wird und Calciumcyanamid enthält, der im Boden wie Ammoniak wirken soll.

Calciumkarbid reduziert die Oxyde von Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram unter Bildung von Calciumlegierungen[1].

Nach Moissan[2]) wirkt schmelzendes Calciumkarbid auf Metalloxyde derart ein, daß, wenn das Metall sich nicht mit Kohlenstoff verbindet, das Metall frei wird (Pb, Sn, Bi), anderenfalls (Al[3]), Ca, Mo, Wo, Ti, Si etc.) neue Karbide gebildet werden.

Calciumkarbid ist ferner sehr geeignet zur Reduktion der (trockenen) Chloride von Cu, Pb, Ag, Ni u. a.[4]) [5]). Diese Reaktionen lassen sich vielleicht vorteilhaft auf die Metallgewinnung aus Erzen, die Reinigung von Metallen und die Erzeugung hoher Temperatur anwenden, so für die Gewinnung von Kupfer aus reicheren pyritischen Erzen oder bei Bleizinkerzen. Für Erzlager, deren Verwertung aus Mangel an Brennmaterial und hoher Transportkosten nicht möglich war, kann CaC^2 als akkumulierte chemische Energie das fehlende Brennmaterial ersetzen. Die Kupferkarbidreaktion läßt sich endlich dazu benutzen, um Eisenstücke hart zu löten, wobei noch fast das ganze in dem Chlorid und Oxyd enthaltene Kupfer in einem Stück zurückgewonnen wird. Ob diese Reaktionen rentabel sind, darüber sind die Meinungen geteilt[6]) [7]).

Nach einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron entsteht beim Erhitzen von Calciumkarbid mit Alkalifluorid auf Rotglut Alkalikarbid, welches sich bei geringer Steigerung der Temperatur zersetzt, so daß das Alkalimetall direkt abdestilliert werden kann. Leitet man zur Verhinderung der Verbrennung über das Reaktionsprodukt Stickstoff oder Ammoniak, so geht ein Teil des Alkalikarbides in Alkalicyanid über, das durch Auslaugen aus dem Rückstand gewonnen werden kann[8]).

Leitet man über Calcium(oder Aluminium-)karbid bei 250° Kohlenoxyd, so erhält man nach der Gleichung $CaC^2 + CO = CaO + 3C$ fein verteilten Kohlenstoff, der mit Wasser ausgeschlemmt, ein vorzügliches Chinesisch-Schwarz liefert[9]).

Die meisten Pyrite, Antimonide und Sulfide lassen sich durch Karbid reduzieren[10]). 63,5 kg Kupferkies mit 72 kg gekörntem Karbid und einem Flußmittel, eine Stunde auf helle Rotglut erhitzt, ergeben nach dem Erstarren der Schmelze zwei scharf getrennte Schichten, deren untere aus Kupfer, deren obere aus karburiertem Eisen besteht[11]).

Streut man gepulvertes Karbid auf geschmolzene Halogenmetalle, so entstehen entweder neue Karbide, z. B. aus Manganchlorür Mangan-

---

[1]) H. N. Warren, Chem. News **75**, p. 2.
[2]) Compt. rend. **125**, p. 839.
[3]) Tucker u. Moody, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, p. 53 (1901).
[4]) B. Neumann, Chem. Ztg. **24**, p. 1013.
[5]) F. v. Kügelgen, daselbst **24**, p. 1060; Zeitschr. f. Elektr. **7**, p. 541 (1902).
[6]) O. Fröhlich, Chem. Ztg. **25**, p. 418 (1901); Siemens & Halske, D.R.P. Nr. 121324 von 1899.
[7]) Chem. Ztg. **26**, p. 716 (1902).
[8]) L. T. Möser u. W. E. Eidmann, Amer. Pat. Nr. 710493 von 1902; Griesheim-Elektron, D.R.P. Nr. 138368 von 1903.
[9]) Frank, Amer. Pat. Nr. 682472.
[10]) Geelmuyden, El. World **37**, p. 925; Jahrb. f. Elektr. VIII.
[11]) Bullier, D.R.P. Nr. 120969 von 1899.

karbid, oder Metalle, z. B. aus Chlorzink Zink[1]). Solche Gemische von Karbid mit Halogenmetallen glaubt Bullier[2]) zur Rückkohlung von Flußeisen benutzen zu können.

Sehr interessant ist, daß man mit Hilfe des Calciumkarbides zu Metallstickstoffverbindungen gelangen kann, die den Stickstoff direkt der Atmosphäre entnehmen. Erhitzt man z. B. ein fein gepulvertes Gemisch von Calciumkarbid und Magnesium an der Luft, so wird der Sauerstoff durch das Karbid gebunden unter Bildung von Kohlendioxyd und Calciumoxyd, während sich das Magnesium unter lebhaftem Erglühen der Masse in Stickstoffmagnesium umwandelt im Sinne der Gleichung: $CaC^2 + 3\,Mg + 2\,N + 5\,O = CaO + Mg^3N^2 + 2\,CO^2$.

Der Rückstand entwickelt beim Uebergießen mit Wasser Ammoniak. Aehnlich wie Magnesium verhalten sich Zink, Eisen und Kupfer; sie liefern alle Stickstoffverbindungen, welche durch Wasser und leichter noch durch verdünnte Kalilauge zersetzt werden[3]).

In möglichst fein verteiltem Zustand zersetzen Eisen, Nickel und Kobalt das Calciumkarbid in der Kälte unter Feuererscheinung[4]).

Des weiteren lassen sich nach Jacobsen Nitrate, z. B. Kaliumnitrat, zu Nitriten reduzieren[5]). $CaC^2 + 5\,KNO^3 = CaCO^3 + 5\,KNO^2 + CO^2$.

Das technische Calciumkarbid ist natürlich nicht chemisch rein; es enthält wechselnde Mengen von Karbiden, namentlich des Eisens und Siliciums[6]) mit kleinen Mengen von Aluminium, Kohlenstoff, Mangan, Calcium und Magnesium[7]); ferner finden sich anorganische und organische Schwefel- und Phosphorverbindungen in geringer Menge. Der Deutsche Acetylenverein hat als Norm für die Beurteilung des Calciumkarbides vorgeschrieben, daß dasselbe mit Wasser pro 1 kg mindestens 300 l Acetylen (gegen 349 l der Theorie) entwickeln muß. Es ist dabei allerdings zu beachten, daß die einzelnen Karbidstücke sehr ungleichmäßig zusammengesetzt sind, so daß die Probenahme kaum einwandfrei vorgenommen werden kann.

Jos. William Swan gab in seinem bereits erwähnten Vortrag folgende Uebersicht über die

Calciumkarbidwerke in Europa 1900 bis 1901.

Namen	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte		Ausbeute im Jahre 1900 t
			verfügbar	benutzt	
Société Electro-chimique de la Romanche	Livet	Wasser	12000	im Bau	—
Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft	Jajce	„	9200	?	?
Soc. Italiana Carburo di Calcio	Collestatle bei Terni	„	9000	?	?

[1]) Bullier, D.R.P. Nr. 118177.
[2]) D.R.P. Nr. 126997 von 1900.
[3]) A. Rossel, Compt. rend. 121, p. 941.
[4]) Moissan u. Ch. Moureu, Bull. soc. chim. Paris 1896, p. 1206.
[5]) D.R.P. Nr. 86254.
[6]) L. Frank, Stahl u. Eisen 17, p. 485; Le Chatelier, Bull. soc. chim. Paris III. 17, p. 793.
[7]) S. a. Felix B. Ahrens, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, p. 439.

Namen	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte verfügbar	Pferdekräfte benutzt	Ausbeute im Jahre 1900 t
Aktieselskabet-Hafslund . .	Sarpsborg	Wasser	8000	?	?
Usines Electriques de la Lonza	Gampel	„	7500	3500	3500
AktieselskabetCarbidindustrie	Sarpsborg	„	7000	?	1500
Société Suisse de l'Industrie Electro-Chimique „Volta“.	Vernier	„	7000	3000	3000
Société Elektrochimique Giffre	Bellegarde	„	6000	?	?
Acetylene Illuminating Company	Foyers	„	5000	1200	1200
Superfosfat Fabriks Aktiebolag	Mansboe	„	4600	N.	N.
Societa Espanola Carburos Metalicos	Berga	„	4000	?	?
Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie	Thusis	„	3500	2000	900
Elektrochemische Werke . .	Rheinfelden	„	3500	?	?
Societa Piedmontese-Carburo di Calcio	Nt. Marcel	„	3000	?	?
Orebro Elektriska Aktiebolag	Orebro	„	3000	?	?
Société Nicoise d'Elektrochimie	Plan-du-Var	„	3000	?	?
Trollhattans Elektriska Kraft Aktiebolag	Trollhattan	„	2600	1600	1500
Société Hydro-Electrique des Pyrenees	Le Castelet	„	2400	2000	?
Allgemeine Karbid- und Acetylengesellschaft	Matrei	„	2250	2250	2250
Hamekoski Aktiebolag-Wiborg	Hamekoski	„	2000	?	?
Akcyjne Fowarzystons „Elektrycznon“	Zombkowice	Dampf	1200	?	?
Compagnie française des Carbures	Sechilienne	Wasser	1150	1055	600
Württembergische Portland-Zementwerke	Lauffen	„	500	500	200
Schweizerische Gesellschaft für elektrochem. Industrie	Lauterbach	„	300	?	?
Compagnie des Salines du Midi	Salies du Salut	„	500	300	215
The United Alkali Company	Widnes	Gas	N.	N.	?

Summe. — Obige 26 Werke haben 107000 PS in Wasser und 1200 in Dampf zur Verfügung, im ganzen 108200. Die Ausbeute von 13 Werken betrug 1900 17065 t Karbid. Eine grosse Anzahl Werke schwieg sich über ihre Produktion aus.

Der Wert der Karbiderzeugung in demselben Jahre betrug[1]) in Mark:

Vereinigte Staaten . .	1800000 M.	Oesterreich	630000 M.
Frankreich	1050000 „	Deutschland	372000 „
Italien	882000 „	England	242000 „
Schweiz	846000 „	Rußland	180000 „
Schweden	750000 „	Spanien	150000 „
Norwegen	734000 „	Kanada	50000 „

Siliciumkarbid; Karborundum.

Das Siliciumkarbid dankt seine Entdeckung den Versuchen, künstliche Diamanten herzustellen. E. G. Acheson wollte 1891 dies Ziel

[1]) Jahrb. f. Elektroch. VIII nach Elektrochemist 1901, p. 6.

dadurch erreichen, daß er den Kohlenstoff in vermittels des elektrischen Stromes geschmolzener kieselsaurer Tonerde auflöste. Beim Abkühlen sollte der Kohlenstoff dann kristallisieren. Bei diesem Versuche, der in einem eisernen Becken ausgeführt wurde, wurden aus einem Gemische von Kohle und kieselsaurer Tonerde durch einen starken, elektrischen Strom eine Menge glänzender blauer, sehr harter Kriställchen erhalten, welche für ein Gemisch von Kohlenstoff und Tonerde gehalten wurden und deshalb den Namen Karborundum (von carbon und corundum) erhielten. Durch die Analyse ergab sich aber, daß sie eine Verbindung von Kohlenstoff und Silicium der Zusammensetzung SiC vorstellten. Die weitere Untersuchung zeigte dann die Verwendbarkeit des Karborundums als Schleif- und Poliermittel, welche zur technischen Verwertung der Erfindung[1]) führte.

Acheson entdeckte bald, daß Qualität und Quantität des entstehenden Karborundums von der in der Charge enthaltenen Menge Kieselsäure abhängig waren; so ersetzte er die kieselsaure Tonerde durch guten Glassand; es fand sich ferner, daß das Verfahren durch geringe Beimengungen von Salz zur Rohmischung günstig beeinflußt wurde, und daß es sich empfahl, den Satz durch Zumischen von Sägemehl porös zu machen. Ueber die weitere Entwicklung des Verfahrens und seinen heutigen Stand gibt nach neuen, authentischen Nachrichten K. Pietrusky in der „Chemischen Zeitschrift"[2]) eine eingehende Beschreibung, der wir das folgende nebst den Abbildungen des Karborundumofens entnehmen.

Zwecks industrieller Verwertung der neuen Entdeckung war bereits im September 1891 die Gesellschaft „The Carborundum Co." zu Monongahela organisiert worden. Die von derselben errichteten Oefen erhielten allmählich einen immer größeren Umfang, bis sie im Jahre 1895 eine Länge von 2,75 m, eine Breite von 0,6 m und eine Höhe von 0,53 m hatten. Die Länge des Kokskerns betrug 2,44 m, auch war die Form, welche früher eine rechtwinklige gewesen war, in eine kreisförmige umgeändert worden, sein Durchmesser stellte sich auf ungefähr 0,23 m. Der Ertrag eines Ofens für 2000 PS-Stunden belief sich auf ca. 136 k, so daß also 1 k Karborundum ca. 14,5 PS-Stunden zu seiner Herstellung erforderte.

Von Monongahela wurde die Fabrik an die Niagara Fälle im Staate Newyork verlegt. Der Ofenraum, ursprünglich nur für 10 Oefen bestimmt, enthält seit dem 1. Januar 1900 14 Oefen, deren innere Dimensionen sich auf ungefähr 4,88 m Länge, 1,5 m Breite und 1,5 m Höhe belaufen. Die zur Verwendung kommenden Rohmaterialien, nämlich Sand, Sägemehl und Salz, sind in der Form, wie sie das Lagerhaus erreichen, gebrauchsfertig und bedürfen keiner vorherigen Behandlung. Dagegen muß der Koks teils in kleine Stückchen von bestimmter Größe aufgebrochen werden, um für die Bildung des Ofenkernes verwendbar zu sein, teils muß er für die Charge zu Pulver zermahlen werden. Zu diesem Zweck passiert er zunächst eine Mahlmaschine (grinder) und wird darauf in zerkleinertem Zustande in dem

[1]) D.R.P. Nr. 76629.

[2]) Chem. Zeitschr. II, p. 1 u 41. Leipzig 1902; herausgegeben von Felix B. Ahrens.

oberen Stockwerk der Fabrik über zwei zylindrische Siebe geleitet. Das erstere derselben entfernt alle Koksteilchen, welche für den Kern zu klein sind, während das andere die hierfür geeigneten Stückchen in den darunter befindlichen Kernbehälter fallen läßt. Unterhalb des letzteren befinden sich Wagen, auf welchen Koks, Sand, Salz und Sägemehl in gehörigen Verhältnissen zueinander abgewogen werden, um sodann durch einen Conveyer zu dem Mischapparat zu gelangen, in welchem die Materialien mechanisch durchgemischt werden, um hierauf fertig zum Gebrauch in einen anderen Behälter zu fallen. Die Maschinerie ist so zweckentsprechend eingerichtet, daß die ganze Arbeit mit Bequemlichkeit von zwei Männern ausgeführt werden kann.

Die Oefen, welche die Form einer länglichen Kiste haben, werden aus Ziegelsteinen aufgeführt. Die einzigen beständigen Teile derselben sind die schmalen Seitenwände, während die übrigen Teile bei jedem Brande erneuert werden müssen. Diese schmalen Seitenwände sind

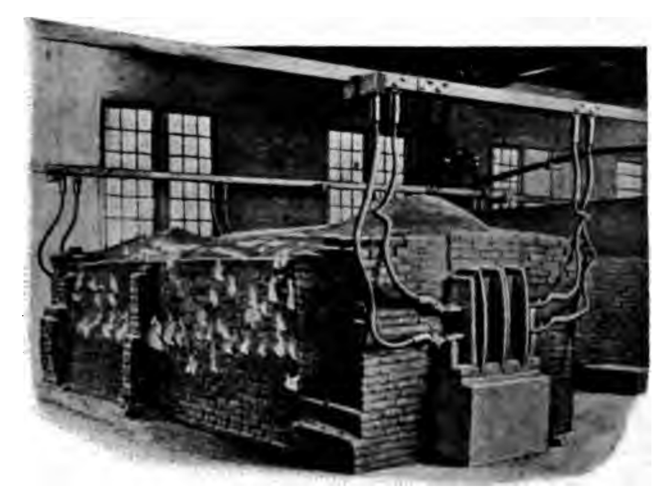


Fig. 223. Brennender Karborundumofen.

daher auch sehr solide in einer Dicke von ungefähr 0,6 m hergestellt. In ihrer Mitte sind 60 Kohlenstäbe eingesetzt von 0,075 m Länge und 0,075 m Durchmesser, deren äußere Enden von einem quadratförmigen Eisenrahmen eingeschlossen sind, an welchen eine starke Platte angeschraubt ist. Letztere ist, entsprechend den 60 Kohlenstäben, mit 60 Löchern versehen, von denen jedes einen kurzen $^3/_8$zölligen Kupferstift enthält, welcher genau in ein in jeden der Kohlenstäbe gebohrtes Loch paßt. Jede der beiden Platten ist mit vier Projektionen versehen, an welche die den elektrischen Strom zuführenden Kabel angeschlossen werden. Der zwischen der inneren Seite der Platten und den Enden der Kohlenstäbe befindliche freie Raum wird dicht mit Graphit ausgefüllt.

Die langen Seitenwände des Ofens werden zunächst bis zu einer Höhe von ca. 1,2 m aufgeführt, worauf man den Ofen mit der Charge auffüllt, bis er gut halbvoll ist. Um zu verhindern, daß die Charge mit den Kohlenstäben in Berührung kommt, hat man zuvor in einer

Entfernung von ungefähr 0,1 m von den inneren Enden der letzteren eine Platte Eisenblech eingestellt. Hierauf höhlt man in der aufgefüllten Masse von einem Ende des Ofens bis zum anderen eine halbkreisförmige Vertiefung aus, die einen Radius von 0,27 m hat, derart, daß ihr Boden sich etwas oberhalb der untersten Reihe der Kohlenstäbe befindet. In diese Furche wird der Kern eingeführt, dessen Menge vorher sorgfältig abgewogen worden ist, um die richtige Größe zu erzielen, worauf er oben mit der Hand abgerundet wird. Der so gebildete Kern besteht hiernach aus einem soliden Zylinder von 0,533 m Durchmesser und ca. 4,27 m Länge. Für einen Ofen sind ca. 500 k neuer Kernmasse, d. h. solcher Masse, welche direkt aus dem Kernbehälter zugeführt wird, oder ca. 385,5 k alter Kernmasse, d. h. von der bereits einmal gebrauchten und in dem Ofen als Rückstand verbliebenen Masse erforderlich. Der Unterschied erklärt sich durch die größere Konduktivität der schon einmal benutzten Kernmasse.

Die Verbindung zwischen dem Kern und den Kohlenstäben wird hierauf dadurch hergestellt, daß fein gemahlener Koks in die Zwischenräume zwischen den Enden der letzteren und den Eisenblechplatten eingefüllt wird. Die Seitenwände werden sodann bis zu ungefähr 1,5 m erhöht, die Eisenblechplatten werden herausgenommen, und die Charge wird bis zu einer Höhe von ca. 2,4 m aufgehäuft, worauf der elektrische Strom angedreht werden kann.

Der von der Niagara Falls Power Co. gelieferte elektrische Strom hat einen Druck von 2200 Volt und wird durch einen Transformator, welcher eine Maximalkapazität von 830 Kilowatt oder ca. 1100 PS besitzt, in einen Strom von 185 Volt umgewandelt. Mit Hilfe eines Regulators läßt er sich auf 250 Volt erhöhen bezw. auf 100 Volt erniedrigen. Durch den hierbei eintretenden Kraftverlust von ca. 4% werden mindestens 40 elektrische PS in Wärme umgesetzt. Um die verderblichen Folgen, welche eine derartige Hitze notwendigerweise sehr bald für den Transformator und den Regulator haben müßte, zu beseitigen, sind neben denselben zwei Oeltanks aufgestellt, deren einer auf dem Fußboden ruht, während der andere sich direkt darüber in einer Höhe von 2,3 m von dem Fußboden befindet. In diesem letzteren Oeltank befinden sich zwei Röhrenschlangen, durch welche beständig kaltes Wasser fließt. Eine kleine durch einen elektrischen Motor getriebene Pumpe läßt das Oel ununterbrochen durch den Transformator, Regulator und oberen Oeltank zirkulieren, wobei es die in dem elektrischen Apparat entwickelte Hitze mit sich führt, um sich an dem durch die Schlangen laufenden Wasser wieder abzukühlen. Der untere Oeltank dient nur als Reservoir für überschüssiges Oel. Von dem Regulator wird der Strom dem Ofenraum durch zwei Kupferkonduktoren zugeführt, die eine Durchschnittsfläche von 0,2 qm haben, und durch schwere Kabel mit den oben erwähnten Projektionen der schmalen Ofenwände verbunden sind. Vervollständigt wird die elektrische Anlage durch einen in dem Transformatorraum aufgestellten Wasserrheostaten, durch welchen der Strom nach Belieben unterbrochen werden kann.

Nachdem der Strom angelassen worden ist, ist während der ersten halben Stunde keine Veränderung in dem Ofen erkennbar. Nach dieser

Zeit läßt sich ein eigentümlicher Geruch wahrnehmen, welcher von den ausströmenden Gasen herrührt, die sich an einem Streichholz mit leichter Explosion entzünden. Nach 3 bis 5 Stunden ist der ganze Ofen vollständig in eine züngelnde blaue Flamme von Kohlenoxydgas eingehüllt, das sich durch die Verbindung des Koks-Kohlenstoffes mit dem Sand-Sauerstoff entwickelt. Während eines Brandes gibt ein Ofen $5\frac{1}{2}$ t dieses Gases ab. Nach 4 bis 5 Stunden beginnt die Decke des Ofens allmählich einzusinken, an der Oberfläche bilden sich Spalten, aus denen die gelben Natriumdämpfe herausquellen. Zuweilen ist die Charge an der Decke des Ofens nicht porös genug, um ein schnelles Entweichen der Dämpfe zu gestatten. Die Folge davon ist, daß die letzteren sich im Innern ansammeln, bis der Druck so groß geworden ist, daß sie sich an einer schwachen Stelle einen gewaltsamen Ausweg schaffen; es bildet sich plötzlich an der Oberfläche ein Spalt, aus dem die mit einer blendendgelben Farbe brennenden Gase wie aus einem kleinen Vulkankrater unter lautem Getöse herausströmen, weißglühend, Zünder fußhoch emporschleudernd und den ganzen Ofenraum binnen kurzer Zeit mit weißen Dämpfen füllend. Von den Arbeitern wird dies „blowing" genannt. In besonders häßlichen Fällen dieser Art muß der Strom abgedreht und, nachdem der Ofen sich abgekühlt hat, der Krater bis zu einer Tiefe von etwa 0,6 m ausgegraben werden, um die „blowhole" bloßzulegen, worauf die Höhle mit neuer Charge aufgefüllt wird. Die oben erwähnte Beigabe von Sägemehl zu der Charge dient hauptsächlich dazu, derartigen Störungen vorzubeugen.

Nach ungefähr 36 Stunden wird der Strom unterbrochen und nach mehrstündigem Abkühlen werden die langen Seitenwände des Ofens abgetragen und die unverändert gebliebene Charge wird von der Decke abgehackt, bis man auf die äußere Kruste von amorphem Karborundum



Fig. 224. Karborundumofen nach dem Brennen.

stößt. Diese wird mit langen Stahlstangen durchstoßen und läßt sich dann leicht von der inneren Kruste von amorphem Karborundum abtragen, worauf die letztere mit einem Spaten entfernt und damit das kristallinische Karborundum freigelegt wird.

Der ursprüngliche Kokskern ist in reine — amorphe oder graphitische — Kohle übergegangen; von ihm strahlen schöngefärbte

Karborundumkristalle bis zu einer Entfernung von 10 bis 12 Zoll aus; sie zeichnen sich größtenteils nicht durch bemerkenswerte Größe aus, an Stellen indessen, wo sich in der Charge kleine Höhlen gebildet haben, stößt man auf hexagonale Kristalle, deren Kanten zuweilen 12 1/2 mm messen; häufig haben die Kristalle eine außerordentlich schöne Farbe und glänzenden Diamantlustre. Ein einzelner Ofen liefert ungefähr 3200 kg kristallinisches Karborundum. 0,25 bis 0,3 m von dem Kerne entfernt hören die Kristalle plötzlich auf, und an ihrer Stelle findet sich eine Schicht von hellgrüner Farbe, die innere Kruste von amorphem Karborundum. An diese schließt sich die äußere Kruste von amorphem Karborundum an, worauf der unverändert gebliebene Teil der Charge folgt.

Aus dem Ofen gelangt das Karborundum in einen Zerkleinerungsapparat. Dieser besteht in einer großen eisernen Pfanne, die an einem vertikalen Schaft rotiert; letzterer steht durch ein Zahnrad mit einem horizontalen Schaft in Verbindung, an welchem zwei schwere Walzen sich in der Pfanne drehen. Durch die rotierende Bewegung der Pfanne werden die Karborundumkristalle unter die Walzen geführt und von diesen auseinander gebrochen. Sie werden hierauf in großen hölzernen Tanks mehrere Tage hindurch mit Schwefelsäurelösung behandelt, wodurch Verunreinigungen entfernt werden, gehörig gewaschen, getrocknet und durch Siebe sortiert.

Von der Carborundum Co. werden 21 Sorten auf den Markt gebracht, nämlich Nr. 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 24, 30, 36, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 150, 180, 220, wobei die Zahlen die Maschen pro Linearzoll der Siebe bezeichnen, welche die einzelnen Sorten passiert haben. Die Waschwasser, welche die feinen Kristalle enthalten, die zu klein sind, um durch Siebe sortiert zu werden, läßt man durch eine Reihe Tanks laufen, in denen sich die Kristalle absetzen, wodurch man die Karborundumpulver erhält, die man wieder je nach der Feinheit in Pulver F, FF und FFF scheidet. Die Preise stellen sich folgendermaßen pro 1 Pfd. (= 0,4536 kg): Crude carborundum crystals (selected), sorgfältig verpackt, 50 Cts. (= 2,10 M.); Grains Nr. 6 bis 220 (inkl.) in Quantitäten von 150 Pfd. und darüber 10 Cts., von 50 bis 150 Pfd. 12 Cts., von 5 bis 50 Pfd. 15 Cts., von 1, 3 und 4 Pfd. in Blechbüchsen 17 Cts.; Nr. 90, 100 und 120 in Quantitäten von über 50 Pfd. 12 Cts., powders F, FF und FFF 8 Cts. bezw. 9 Cts., bezw. 10 Cts. und bezw. 12 Cts.

Das Karborundum, Siliciumkarbid SiC, ist, wenn eisenfrei, farblos und kristallisiert mitunter in regulären Sechsecken[1]). Die Kristalle wirken auf den polarisierten Lichtstrahl, haben bei 15° das spez. Gew. 3,22 und eine Härte zwischen 9 und 10, also nahe der des Diamants. Sie ritzen Chromeisen und Rubin, durchschneiden Schmirgel und Korund mit Leichtigkeit, werden weder von Sauerstoff noch von Schwefel bei 1000°, von Chlor nur oberflächlich bei 600° angegriffen; bei 1200° wirkt Chlor zerstörend ein. Schmelzendes Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Königswasser und Flußsäure reagieren nicht darauf, während Bleichromat das Karborundum allmählich verbrennt und schmelzendes Kalihydrat es unter Bildung von Karbonat und Silikat zerstört.

Zur Wertbestimmung des Siliciumkarbides kann folgende Methode dienen. Wird Karborundum mit Bleioxyd erhitzt, so wird unter Abscheidung eines Bleiregulus Kohlenstoff in Kohlendioxyd, Silicium in Kieselsäure umgewandelt. Erhält man mehr als die theoretische Menge

[1]) Moissan, Compt. rend. 117, p. 425.

Blei, so war dem Karborundum Graphit beigemischt; erhält man zu wenig Blei, so deutet das auf einen Gehalt an Sand[1]).

Die Verwendung des Siliciumkarbids beruht in erster Linie auf seiner Härte, die es häufig befähigt, den Diamanten zu vertreten. So dient es zur Herstellung von Schleifartikeln verschiedenster Art. Die Herstellung derselben geschieht größtenteils in der Weise, daß das Karborundum mit Kaolin und Feldspat in bestimmten Verhältnissen gemischt, die Mischung geformt und hydraulisch gepreßt wird, worauf die Masse in einem (Porzellan-)Ofen gebrannt wird.

Neuerdings wird das Siliciumkarbid erfolgreich an Stelle von Ferrosilicium in der Stahlfabrikation verwandt; es erscheint dafür geeigneter einmal wegen seines höheren Siliciumgehaltes, dann weil es — im Gegensatz zum Ferrosilicium — als endothermische Verbindung bei seiner Zersetzung Wärme abgibt und dadurch an sich die Flüssigkeit der Masse befördert; es ist außerdem nahezu chemisch rein und ohne schädliche Beimengungen und ökonomischer, weil es direkt im Gießlöffel dem Stahlbade zugesetzt werden kann, wo es völlig ausgenutzt wird, während im Konverter Siliciumverluste durch Abgabe an die basische Ausfütterung unvermeidlich sind.

Endlich hat sich das Karborundum auch als Schutzanstrich von Ofengewölben, Feuerbrücken etc. bewährt, zu welchem Zwecke es mit Wasserglas aufgetragen wird.

Silicium.

Im historischen Teile (S. 227) ist bereits erwähnt worden, daß Gore durch Elektrolyse von Kaliumsilikat, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Kieselsäure und $2^1/_4$ Teilen Kaliumkarbonat gewann, kristallisiertes Silicium dargestellt hat; sowie daß Ullig 1864 bei der Wiederholung des Versuches mit Kieselfluorkalium amorphes Silicium erhielt.

Neuerdings ist es Moissan gelungen, das Silicium auch durch Reduktion von Kieselsäure mit Kohle in seinem elektrischen Ofen darzustellen. Schon früher hatte er beobachtet, daß Kieselsäure bei Strömen von 1000 A. und 50 Volt sich als dichter Rauch verflüchtigt, der sich zu sehr leichten, lange in der Luft schwebenden Teilchen verdichtet. Läßt man nun den Strom nur so lange geschlossen, daß nicht sämtliches Siliciumdioxyd verdampft, so findet man nach dem Erkalten die Schmelze in ihrem unteren Teile mit Kristallen von Silicium durchsetzt.

Leicht läßt sich die Reduktion der Kieselsäure erreichen, wenn man ein Gemenge von gepulvertem Bergkristall mit Kohlepulver in einem unten geschlossenen Kohlezylinder der elektrischen Hitzung aussetzt. Nach dem Erkalten ist die Oeffnung des Zylinders mit flockiger Kieselsäure gefüllt, weiter unten befinden sich fast farblose Kristalle von Siliciumkarbid, und endlich folgt ein von erstarrten Tröpfchen durchsetzter Ring von schwarzen, glänzenden Kristallen von Silicium, denen freilich noch Siliciumkarbid beigemengt ist. Diese Kristalle werden nur von einem Gemisch von Salpetersäure und Fluß-

[1]) Albert Goetzl, Chem. Ztg. **26**, p. 967 (1902).

säure, sowie schon in der Kälte unter Feuererscheinung von Fluorgas angegriffen [1]).

Scheid will Silicium durch Umsetzen von Karborundum mit Kieselsäure oder sauren Silikaten [2]) bezw. unter Umgehung des Karbides direkt aus Kieselsäure und Kohle unter Zusatz von Silikaten im elektrischen Ofen darstellen [3]). Im letzteren Falle soll der Prozeß am günstigsten verlaufen, wenn 60 kg Quarzmehl mit 60 kg fein gepulverter Kohle und 6 bis 8 kg eines Natriumsilikats der Zusammensetzung $Na^2Si^3O^7$ zusammengemischt werden.

In 9 Siliciumsorten des Handels, die im elektrischen Ofen dargestellt waren, fand B. Neumann [4]) 70,67 bis 96,66% Si, 0,1 bis 3,57% Fe, 0,14 bis 0,77% Al, 0,18 bis 1,42% Ca, 2,08 bis 23,75% Rückstand mit 0 bis 1,35% Fe^2Si, 0 bis 9,54% SiO^2, 2,65 bis 16,40% SiC.

Silicide.

Das Silicium verbindet sich bei der Hitze des elektrischen Ofens leicht mit vielen Metallen; die entstehenden Silicide sind durch Härte ausgezeichnet und übertreffen darin sogar mitunter die härtesten Karbide; auffällig ist dabei, daß diese Reaktion mitunter wie beim Eisen und Chrom bei einer unterhalb der Schmelzpunkte der Komponenten liegenden Temperatur sich vollzieht. Moissan, welcher diese merkwürdige Tatsache beobachtete, erklärt sie durch die Annahme, das Silicium verdampfe bereits unterhalb seines Schmelzpunktes und verbinde sich dann in diesem Zustande mit dem Metalle zu einem leichter schmelzbaren Silicide.

Baryumsilicid, $BaSi^2$, entsteht im elektrischen Ofen aus dem Karbonat oder Oxyd, Kieselsäure und Kohle:

$BaCO^3 + 2SiO^2 + 7C = BaSi^2 + 7CO$; $BaO + 2SiO^2 + 5C = BaSi^2 + 5CO$ [5]).

Blauweiße metallische Substanz von kristallinischem, zinkähnlichem Bruch; oxydiert sich an der Luft und wird durch Wasser zersetzt:

$$BaSi^2 + 6H^2O = Ba(OH)^2 + 2SiO^2 + 10H;$$

es ist ein starkes Reduktionsmittel, welches — ebenso wie das folgende Calciumsilicid — erfolgreich zur Entfernung von Phosphor und Schwefel aus geschmolzenem Stahl verwendet werden kann.

Calciumsilicid, $CaSi^2$, wird im elektrischen Ofen aus einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen reinem Calciumoxyd und Silicium durch einen Strom von 600 A. und 60 Volt erhalten. — Es bildet graue, glänzende Kristalle von D = 2,5, die an feuchter Luft allmählich zerfließen und von Wasser sehr langsam zersetzt werden; Kalk- und Barytwasser wirken schneller, ebenso verdünnte Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Silicoacetylen Si^2H^2. In Alkohol, Aether, Benzol, flüssigem Ammoniak und Terpentinöl ist es unlöslich; verbrennt in Fluorgas unter Bildung von Fluorsilicium und Fluorcalcium [6]) [5]).

Cersilicid, $CeSi^2$: Man erhitzt ein Gemenge von 172 g Ceroxyd und 85,2 g fein pulverisiertes Silicium mit Hilfe eines Stromes von 600 A. und 100 Volt zum Schmelzen, behandelt die mechanisch von der Schlacke befreite, zerkleinerte Schmelze mit 5%iger Kalilauge und reinigt die Metallmasse durch Schlämmen. — $CeSi^2$ bildet stahlgraue, sehr spröde, mikroskopische Kristalle der Dichte $D_{17} = 5,67$. Wird von

---

[1]) L'industrie élektr. 1895, p. 296.

[2]) D.R.P. Nr. 108817 von 1899.

[3]) D.R.P. Nr. 112800 von 1899.

[4]) Chem. Ztg. **24**, p. 869 u. 888.

[5]) Charles S. Bradley, Chem. News **82**, p. 149 (1900); Engl. Pat. Nr. 14124 von 1900; Jacobs, U.S.A.P. Nr. 656353 u. 656354 von 1900.

[6]) H. Moissan u. W. Dilthey, Compt. rend. **134**, p. 503.

Mineralsäuren leicht angegriffen, von Schwefelwasserstoff in Sulfid verwandelt, ist aber gegen wäßrige Alkalien beständig. Es schmilzt im elektrischen Ofen und erstarrt danach zu einer silberähnlichen, kristallinischen Masse [1]).

Chromsilicid, Cr^2Si, wurde von Moissan [2]) durch 9 Minuten langes Erhitzen von Chrom mit Silicium im elektrischen Ofen mit Strömen von 900 A. und 50 Volt, ferner durch 10 Minuten langes Erhitzen eines Gemenges von 60 Teilen Kieselsäure, 200 Teilen Chromoxyd und 70 Teilen Zuckerkohle mit Strömen von 900 A. und 70 Volt, sowie endlich durch Erhitzen von geschmolzenem. 2% Kohlenstoff haltendem Chrom mit Silicium im Wasserstoffstrome auf etwas über 1200° gewonnen.

Das Reaktionsprodukt wird mit kalter konzentrierter Flußsäure behandelt und mit Wasser gewaschen; so wird das Silicid in kleinen Prismen erhalten, welche Quarz und Korund mit größter Leichtigkeit ritzen. Geschmolzenes Kaliumnitrat zersetzt das Silicid unter Bildung von Chromat und Silikat. Ein Gemenge von 8 Teilen Kaliumnitrat und 2 Teilen Kaliumkarbonat wird zum Aufschließen der Verbindung für die Analyse verwendet. Im übrigen decken sich die Eigenschaften des Chromsilicicsmus mit denen der entsprechenden Eisenverbindung.

Ein Chromsilicid $CrSi^2$, ist von Chalmot [3]) durch Erhitzen von Chromsesquioxyd mit Holzkohle und überschüssiger Kieselsäure in langen, grauen, metallglänzenden Nadeln erhalten worden.

Ein Chromsilicid, Cr^3Si, ist von Zettel und ein solches der Zusammensetzung Cr^3Si^2 von P. Lebeau und J. Figueras [3]) aus 12%igem Siliciumkupfer und Chrom in vierkantigen Prismen, die Glas, aber nicht Quarz ritzten, erhalten worden.

Eisensilicid, Fe^2Si [4]), wird aus Silicium und überschüssigem Eisen oder aus Eisenoxyd und überschüssigem Silicium gewonnen; man erhitzt z. B. im Tiegel des elektrischen Ofens 400 g weiches Eisen mit 40 g kristallisiertem Silicium 4 Minuten lang durch Ströme von 900 A. und 50 Volt.

Sehr interessant gestaltet sich der Versuch, wenn man einen weichen Eisenzylinder in Silicium einschließt und auf gute Schmiedehitze bringt. Es zeigt sich dann nämlich, daß der Eisenzylinder seine Gestalt gar nicht verändert und an keinem Punkte geschmolzen, aber bis zu seiner Mitte in Silicid verwandelt ist. $SiFe^2$ ist nur bei großem Eisenüberschuß existenzfähig und findet sich daher im Gußeisen.

Der auf die eine oder andere Art erhaltene Regulus wird mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) behandelt und mit Wasser gewaschen, wodurch das Eisensilicid in kleinen prismatischen Kristallen von lebhaftem Metallglanze und dem spez. Gew. 7,0 bei 22° erhalten wird. Sein Schmelzpunkt ist niedriger als der des Schmiedeeisens, höher als der des Roheisens. Es löst sich in Fluorwasserstoffsäure und in Königswasser und wird durch ein schmelzendes Gemisch von Soda und Salpeter leicht zersetzt. Salzsäure wirkt nur auf feines Pulver, Salpetersäure überhaupt nicht ein.

Siliciumeisen, Fe^3Si^2 (?) und $FeSi^2$ (?), erhielt G. de Chalmot im elektrischen Ofen aus feingemahlenem gutem Eisenerz, Koks und Flußsand. — Die Eisensilicide sind kristallinisch, sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel und gute Elektrizitätsleiter, daher als Anodenmaterial wertvoll. Sie sind sehr hart, lassen sich ziemlich leicht zerkleinern und sind daher als Schleifmaterial verwendbar [5]).

---

[1]) Sterba, Compt. rend. **135**, p. 170.

[2]) Compt. rend. **121**, p. 621.

[3]) Amer. chem. Journ. **19**, p. 69; Lebeau u. Figueras, compt. rend. **136**. p. 1329 (1903).

[4]) Moissan, Compt. rend. **121**, p. 621; Lebeau, daselbst **133**, p. 1008.

[5]) Wilson Alumin. Co., Journ. Amer. chem. soc. **21**, p. 59; Chalmot, Zeitschr. f. Elektr. **3**, p. 85.

Eisensilicid, FeSi, wird erhalten, wenn grobgepulvertes Kupfersilicid (von 15 bis 20% Si) mit 10% seines Gewichtes an Eisenfeilen gemischt und das Gemenge im Kohletiegel im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 950 A. und 45 Volt 4 bis 5 Minuten lang erhitzt wird. Dem Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) das überschüssige Kupfersilicid entzogen, der Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt, dann mit viel Wasser gewaschen und die erhaltenen Eisensilicidkristalle nochmals mit Salpetersäure und Natronlauge behandelt[1]). — SiFe findet sich nach Lebeau im käuflichen Ferrosilicium.

Das Silicid FeSi bildet tetraedrische Kristalle von $D_{15} = 6,17$, ritzt leicht Quarz, aber nicht Korund. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird es nicht verändert. Fluor, Chlor und Brom greifen es unter Erglühen an; ein Gemisch von Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure löst es leicht auf, andere Säuren wirken nicht darauf ein.

Ein Eisensilicid $FeSi^2$ ist von Chalmot durch Behandeln eines Ferrosiliciums mit 39% Si mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhalten worden[2]). Es ist im käuflichen Ferrosilicium enthalten[3]).

Ferrosilicium wird als wertvolles Produkt elektrischer Oefen in verschiedenen Karbidwerken (Meran, Savoyen, Frankreich, Amerika) aus Eisenabfällen bezw. Schlacken gewonnen. Nach Gin[4]) wurden in Meran durch Rancon die ersten derartigen Versuche gemacht. Aus 1000 kg Eisen, 410 kg Quarz und 940 kg Koks wurden innerhalb 15 Stunden im elektrischen Abstichofen erhalten 776 kg 21%iges Silicium gleich 200 g pro Kilowattstunde. Der Selbstkostenpreis betrug pro Tonne 160 Mark, die Ausbeute an Silicium 80%. Besonders vorteilhaft ließen sich metallurgische, z. B. die sauren Schlacken des Bessemer- und Martinprozesses als Ausgangsmaterial verwenden; sie enthalten wenig oder keinen Phosphor, gelten für wertlos und verhelfen auf Grund der niedrigen Oxydationsstufe des in ihnen enthaltenen Eisens und Siliciums zu einer beträchtlichen Ersparnis an reduzierender Kohle und Energie. Aus einem Gemisch von 1680 kg Martinschlacken und 600 kg Koks ergab sich 1 t 29,64%iges Ferrosilicium mit 13,18% Mangan. Die Schlacke selbst enthielt 50,42% SiO^2, 34,1% FeO und 9,92% MnO. Die prozentualen Ausbeuten waren 77% an Si, 93,7% an Fe, 80% an Mn. Der Energieverbrauch war 5580 Kilowattstunden per Tonne; bei 6950 A. und 29,1 Volt wurden in 110 Stunden 4090 kg Ferrosilicium gewonnen.

Kobaltsilicid, Co^2Si, ist eine kristallisierte Verbindung vom spez. Gew. 7,1 bei 17°, die in Aussehen und Eigenschaften dem Nickelsilicid völlig gleicht[5]).

Kupfersilicid, Cu^2Si[6]), entsteht durch Erhitzen von 10 Teilen Silicium mit 100 Teilen Kupfer im Wasserstoffstrome, bis das überschüssige Kupfer sich verflüchtigt hat. Das Silicid ist hart und spröde, besitzt auf frischem Bruche stahlgraue Farbe und das spez. Gew. 6,9 bei 18°. Es löst sich in Säuren unter Bildung von Kupfersalzen und Kieselerde; von Halogenen wird es unter Feuer-

---

[1]) P. Lebeau, Compt. rend. **128**, p. 933.
[2]) Am. Chem. Journ. **19**, p. 118; cf. Hahn, Ann. Chem. **129**, p. 57.
[3]) Lebeau, Compt. rend. **132**, p. 681.
[4]) L'industrie électrochim. 1901, p. 22 ff.; Jahrb. f. Elektr. VIII (1902).
[5]) Chalmot, Zeitschr. f. Elektr. **3**, p. 85.
[6]) Vigouroux, Compt. rend. **122**, p. 318.

erscheinung zersetzt, und zwar wirkt Fluor schon bei gewöhnlicher, die anderen Halogene erst bei höherer Temperatur.

Ein Kupfersilicid, Cu^3Si^2, erhielt Chalmot[1]) durch Erhitzen von Kupfer mit überschüssigem Sand und Holzkohle im elektrischen Ofen. Dasselbe stellte flache Kristalle dar von glänzendem, bläulichweißem, metallischem Aussehen und dem spez. Gew. 4,25. Das Silicid ist weicher als Eisen- und Silbersilicide, ritzt Glas nicht und ist leicht zu pulvern. Königswasser greift die Kristalle an, ebenso zersetzt sie eine Mischung von Kalium-Natriumkarbonat mit Salpeter. Chemisch rein wurde das Silicid nicht erhalten. Es hatte im besten Falle die Zusammensetzung 60,3% Cu, 38,62 bis 38,82% Si und 0,64% Fe (aus dem Sande stammend).

Durch Verwendung einer Mischung von Sand, Kohle und irgend einem Flußmittel, einer Kupferkathode und Strömen von 240 A. und 20 bis 30 Volt konnten an Silicium reichere Silicide gewonnen werden. Eine derartige Verbindung enthielt z. B. 51,51% Si und 43,52% Cu.

Mangansilicid, Mn^2Si, entsteht nach Vigoureux durch Erhitzen von Manganoxyd mit Kohle und überschüssiger Kieselsäure[2]); P. Lebeau[3]) hat es durch Ströme von 400 A. und 70 Volt aus einer 22,35% Mangan enthaltenden Kupferlegierung und 10% derselben an kristallisiertem Silicium erhalten. Das Produkt wird durch abwechselnde Behandlung mit Salpetersäure (1 + 1) und Natronlauge gereinigt. — Glänzende anscheinend quadratische Prismen; $D_{15} = 6{,}20$[2]); 6,6[3]); ritzt Glas, aber nicht Quarz. Salpetersäure ist selbst in der Wärme fast ohne Einwirkung, dagegen löst Salzsäure und zerstört Alkalilauge. Fluor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur Fluorsilicium, bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung. Trockenes Chlor wirkt bei 500°, Sauerstoff bei Rotglut ein. Wasser wirkt selbst bei 100° nicht ein. — Verwendet man auf 100 g der Mangan-Kupferlegierung 25 g Silicium, so erhält man ein Silicid SiMn in glänzenden Tetraedern der Härte 8 bis 9 und vom spez. Gew. 5,9 (15°). Dasselbe wird von konzentrierter Salzsäure nur oberflächlich angegriffen (Trennungsmethode von Mn^2Si).

Molybdänsilicid, Mo^2Si^3, erhält man im Kohletiegel des elektrischen Ofens mit einem Strom von 1000 A. und 50 Volt, wenn man 100 g kristallisiertes Silicium mit 250 g des durch Calcinieren von Ammoniummolybdat erhaltenen Gemenges von MoO^3 und MoO^2 erhitzt. Der dabei entstehende Metallklumpen wird als Anode in verdünnte Salzsäure getaucht, in welche ein Kohlestreifen als Kathode eingesenkt ist. Nach mehrfacher Behandlung des so gereinigten Produktes mit Königswasser, Kalilauge, Flußsäure und Wasser erhält man ein Kristallgemenge von Molybdänsilicid, Eisensilicid und Siliciumkarbid. Letzteres wird durch Schlämmen mit Cadmiumwolframat entfernt[4]).

Nickelsilicid, Ni^2Si[5]), bildet Kristalle von stahlgrüner Farbe und Metallglanz; das spez. Gew. ist bei 17° 7,2. Es schmilzt leichter als seine Komponenten und ist sehr beständig gegen Hitze. Sauerstoff und Chlor reagieren bei Rotglut, Brom und Jod schwerer, Fluor dagegen sehr leicht; Fluorwasserstoffsäure löst das Silicid leicht, die übrigen Säuren wirken nur langsam ein, während Königswasser die Kristalle vollständig zerstört. Geschmolzene Alkalikarbonate erzeugen Silikat und Nickeloxyd.

Silbersilicid erhielt G. de Chalmot, als er eine Mischung von Sand, Kohle, Kalk und Silberstücken einem Strome von 240 A. und 25 Volt aussetzte. Dasselbe enthielt etwas Calcium, besaß graue Farbe, ritzte Glas, war homogen und kristallinisch. Durch 75 Minuten langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 + 2) wurden nur geringe Mengen Silber gelöst[1]).

Platinsilicid, Pt^2Si, wird durch Erhitzen von Platin und Silicium im elektrischen Ofen gewonnen. Es ist weiß-kristallinisch, sehr hart und spröde und wird von Chlor und von Königswasser in der Wärme zerlegt. Das spez. Gew. ist 13,8 bei 18°[6]).

Strontiumsilicid, $SrSi^2$. Darstellung und Eigenschaften wie Baryumsilicid.

---

[1]) Chalmot, Amer. chem. Journ. **18**, p. 95.
[2]) Vigoureux, Compt. rend. **121**, p. 771.
[3]) P. Lebeau, Compt. rend. **136**, p. 89 u. 231 (1903).
[4]) Vigoureux, Compt. rend. **129**, p. 1238 (1899).
[5]) Vigoureux, daselbst **121**, p. 686.
[6]) Vigoureux, Compt. rend. **123**, p. 115 (1896).

Vanadinsilicid, VSi^2, wird erhalten, wenn man das Oxyd V^2O^5 mit etwas mehr als der fünffachen Menge kristallisierten Siliciums 2 Minuten lang durch einen Strom von 1000 A.' und 50 Volt erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird wiederholt abwechselnd mit 10%iger Kalilauge und konzentrierter Salpetersäure oder Schwefelsäure behandelt und so das Vanadinsilicid VSi^2 in Form metallglänzender Prismen der Dichte 4,42 isoliert; dasselbe ist im allgemeinen gegen chemische Angriffe sehr beständig, wird aber von kalter verdünnter Flußsäure sofort angegriffen; es ritzt Glas, schmilzt und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen und löst sich nur in schmelzendem Silicium und schmelzendem Kupfersilicid. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entstehen Siliciumchloroform, VCl^2 und VCl^3, durch schmelzendes Kali werden Kaliumsilikat und -vanadat gebildet. Schmelzende Metalle zersetzen das Silicid mehr oder weniger leicht, je nachdem sie sich mit Silicium oder Vanadin verbinden[1]).

Wolframsilicid, W^2Si^3. 100 g Si und 230 g Wolframoxyd werden im elektrischen Ofen erhitzt; die weiße metallische Kugel, welche man erhält, wird in 10%ige Salzsäure als Anode gehängt und Kohle als Kathode dazu gebracht. Durch die kombinierte Einwirkung der Säure und des Stromes geht das Metall in Lösung, während das Silicid nicht angegriffen wird. Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure entfernt man etwas Silicium daraus und schlämmt mit Methylenjodid Kohlenstoffsilicium ab. — Das Silicid ist ein graues, metallisches Pulver der Dichte 10,9; bei sehr starker Hitze schmelzbar. Chlor wirkt bei 200 bis 300° lebhaft unter Erglühen, Brom ohne Erglühen unterhalb Rotglut unter Bildung eines Bromids; analog Jod. In trockenem Sauerstoff verbrennt das Silicid bei 500° unter lebhaftem Glühen. Chlorwasserstoff-Fluorwasserstoff-Salpetersäure wirkt auch in der Wärme nicht ein; ein kaltes Gemisch von Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure greift das Silicid lebhaft an, ebenso schmelzende Alkalien; geschmolzene Alkalikarbonate erzeugen Alkalisilikowolframate[2]).

Titan.

Das Titan ist in reinem Zustande wohl noch nicht dargestellt worden; die Schwierigkeit, es durch Reduktion seiner Oxyde zu gewinnen, liegt vor allem in der Eigentümlichkeit des Titans, sich bei hoher Temperatur mit Stickstoff zu Titanstickstoff, Ti^2N^2, zu verbinden. Dieser Körper entstand, als man das Titanoxyd mit Kohle erhitzte; reiner erhielt Berzelius das Titan beim Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Kalium oder Natrium; aber selbst, wenn man das Gemisch mit Kochsalz bedeckt, ist es kaum möglich, ein stickstofffreies Titan zu erhalten.

Wöhler und Deville[3]) brachten in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase oder Porzellan, die mit reinem Wasserstoff gefüllt war, ein Schiffchen, welches Kaliumtitanfluorid, und ein anderes, welches Natrium enthielt und erhitzten im Wasserstoffstrome so, daß der Natriumdampf zu dem Titansalze gelangte. Beim Auskochen der Schmelze blieb dann das Titan als amorphes, reduziertem Eisen ähnliches Pulver zurück.

Erhitzt man Kaliumtitanfluorid in einem gut verschlossenen Porzellantiegel mit Natrium, so erhält man das Titan als poröse schwarze Masse, die an verschiedenen Stellen messinggelbe oder bronzefarbene Teilchen zeigt[4]).

Genug, die verschiedenen Methoden gaben ein verschiedenes Titan von sehr zweifelhafter Güte, das jedenfalls niemals kristallinisch war.

---

[1]) Moissan u. Holt, Compt. rend. 135, p. 78.
[2]) Vigouroux, Compt. rend. 127, p. 393 (1898).
[3]) Götting. Nachr. 1857, p. 237.
[4]) Glatzel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1829.

In bis jetzt gelungenster Weise ist die Darstellung des Titans Moissan[1]) mit Hilfe seines elektrischen Ofens[2]) geglückt. Er verwandte als Material zunächst sorgfältig ausgewählten, von Silicium und Eisen möglichst wenig enthaltenden Rutil von Limoges, später, als er damit ein reines Metall nicht gewinnen konnte, künstlich dargestellte Titansäure. Diese Substanzen wurden mit Kohle innig gemischt, gepreßt und getrocknet und darauf der Einwirkung des Voltabogens ausgesetzt.

Je nach der Intensität des benutzten Stromes entstanden dabei verschiedene Substanzen.

Bei 100 A. und 50 Volt erhielt Moissan z. B. ein geschmolzenes, kristallisierendes, indigblaues Oxyd; bei 300 bis 350 A. und 70 Volt das von Friedel und Guérin dargestellte Nitrid Ti^2N^2 als bronzefarbene, geschmolzene, äußerst harte, schwer zerreibliche Masse vom spez. Gew. 5,18, welche Rubin und Diamant ritzte.

Um das Titan selbst zu erhalten, sind Ströme von 1000 A. und 60 Volt erforderlich, doch gelingt es selbst bei Anwendung eines Stromes von 2200 A. und 60 Volt nicht, eine vollständige Schmelzung zu erzielen.

Um sein Ziel zu erreichen, stampfte Moissan das möglichst innige, sorgfältig getrocknete Gemenge von Titansäure und Kohle in Mengen von 300 bis 400 g in einem zylindrischen Kohlentiegel von ca. 8 cm Durchmesser fest, brachte ihn mitten in den elektrischen Ofen und schloß den Strom mit 1000 A. und 60 Volt. Nach 10 bis 12 Minuten wurde derselbe unterbrochen, und der Tiegel erkalten gelassen. Der Tiegelinhalt zeigte sich nach dem Herausnehmen nur einige Zentimeter tief geschmolzen; die Schmelze war von einer gelblichen Schicht von geschmolzener Titansäure umgeben; unter der Titanschmelze lag eine mehr oder weniger kristallinische Schicht des gelben Nitrids und unter diesem das blaue Oxyd, das oben erwähnt wurde.

Das so gewonnene Titan enthielt außer geringen Mengen Stickstoff und Silicium noch Kohlenstoff, und zwar von letzterem um so mehr, je länger der Strom zur Wirkung gelangte.

Setzt man dieses Rohmetall, nun mit Titansäure gemengt, nochmals während möglichst kurzer Zeit einem Strome gleicher Intensität aus, so erhält man ein Titan, welches frei von Stickstoff und Silicium ist und nur noch 2 % Kohlenstoff enthält.

Dieses Titan zeigt wesentlich andere Eigenschaften wie das der früheren Darstellungen, so daß dieselben hier erwähnt werden müssen.

Es bildet eine geschmolzene Masse von glänzend weißem Bruche und dem spez. Gew. 4,87. Es ist von großer Härte, so daß man Bergkristall und Stahl damit leicht ritzen kann; dabei aber ist es verhältnismäßig leicht zerreiblich. Es ist schwerer schmelzbar als Vanadium und kommt weit hinter reinem Chrom, Wolfram, Molybdän und Zirkon. Es hat eine geringere Affinität zum Stickstoff wie das bisher bekannte pulverförmige, verbrennt aber in Pulverform bei 800° in Stickstoff; die Vereinigung erfolgt unter Entbindung von Wärme.

Chlor greift Titan bei 325° unter Feuererscheinung an und bildet flüssiges

[1]) Moissan, Compt. rend. 1895, p. 70; D.R.P. Nr. 82282.
[2]) Compt. rend. **120**, p. 290.

Titanchlorid $TiCl^4$; Brom erzeugt bei 360° ein dunkles Bromid, während Jod erst bei höherer Temperatur unter sichtbarer Feuererscheinung und Bildung eines festen Titanjodides reagiert.

Titan verbrennt mit Flamme in Sauerstoff zu amorpher Titansäure; Schwefel greift es bei der Schmelztemperatur des Glases langsam an.

In der Hitze des Lichtbogens verbindet sich Titan mit Bor und Silicium zu kristallinischen Verbindungen, die härter als Diamant sind.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Titan oder Titansäure mit Kohle in einem Kohleschiffchen bei Luftzutritt oder in Gegenwart von überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 1000 bis 1200 A. und 70 Volt entsteht stickstofffreies Titankarbid TiC, wobei überschüssiger Kohlenstoff als Graphit auskristallisiert.

Titan löst sich leicht in geschmolzenem Eisen oder Blei; mit Kupfer, Zinn und Chrom bildet es Legierungen.

Kochende und konzentrierte Salzsäure greift Titan langsam unter Wasserstoffentwicklung an und bildet damit eine violette Lösung. Mit heißer Salpetersäure entsteht langsam Titansäure; Königswasser wirkt schneller. Viel leichter löst verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung zu einer violetten Lösung.

Titan wird von geschmolzenem Kalisalpeter ohne merkbare Wärmeentbindung angegriffen; wird es aber in Pulverform in bis auf seine Zersetzungstemperatur erhitztes Kaliumchlorat eingetragen, so erfolgt eine lebhafte Feuererscheinung. Ebenso wird es von schmelzenden Alkalikarbonaten, sowie einem Gemische von Kalisalpeter und Pottasche unter Feuererscheinung angegriffen.

Wasserdampf wird bei 700° fast gar nicht, unter 800° nicht kontinuierlich zersetzt. Bei beginnender Rotglut entzündet sich das Titan unter so großer Wärmeentwicklung, daß das Metall weißglühend wird.

Titaneisen mit 5 bis 27,5% Titan, das sich durch große Zähigkeit auszeichnen soll, erhält man nach Rossy[1]), wenn man Titansäure, Rutil, Ilmenit und andere Titanerze und Schlacken in geeigneten Mengenverhältnissen mit Guß- oder Schmiedeeisen und 5% Kohle im elektrischen Ofen schmilzt.

Zur Gewinnung von Titansäure aus titanhaltigen Eisenerzen werden letztere[2]) mit so viel Kohle gemischt, als zur Reduktion der Eisenoxyde und der Kieselsäure erforderlich ist, und mit so viel basischen Erden, als die vorhandene Titansäure zur Bildung basischer Titanate der betreffenden Erden bedarf. Dies Gemisch wird einer solchen Temperatur ausgesetzt, daß Eisenoxyd und Siliciumoxyd reduziert werden, während die Titansäure als Titanat intakt bleibt und gewonnen werden kann.

Zirkonium.

L. Troost[3]) hat versucht, im elektrischen Ofen mittels des Flammenbogens eine Reduktion von Zirkonerde durch Zuckerkohle herbeizuführen und so das Metall darzustellen. Ganz ist ihm das nicht gelungen, denn er gelangte nur zu kohlenstoffhaltigen Legierungen.

Aus einem Gemische von Zirkonerde mit einer zur Reduktion nicht ganz ausreichenden Menge Zuckerkohle erhielt er bei Anwendung von Strömen von 30 bis 35 A. und 70 Volt in kleinen Mengen eine metallische Masse, welche 77,6 bis 76,9% Zr und 22,4 bis 23,1% C

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 609466 u. 609467.

[2]) Rossy, Naughton u. Edmonds, D.R.P. Nr. 126091 von 1901.

[3]) Compt. rend. **116**, p. 1227.

enthielt, demgemäß annähernd eine auf die Formel ZrC^2 stimmende Zusammensetzung zeigte.

Bei anderen Versuchen verwandte er einen mit Zirkonerde ausgeschlagenen Kohletiegel; dabei erhielt er ein an Kohlenstoff ärmeres Metall, welches eine stahlgraue Farbe hatte und selbst von den härtesten Feilen nicht geritzt wurde.

Auch Moissan[1]) hat die Reduktion von Zirkonerde durch Kohle im elektrischen Ofen studiert. Bei Anwendung eines Stromes von 360 A. und 70 Volt schmilzt Zirkonerde, gerät ins Kochen und verflüchtigt sich nach 10 Minuten in weißen Dämpfen, welche nach Verdichtung auf einem kalten Gegenstande einen feinen Staub darstellen; letzterer erscheint, nachdem man ihn mit Salzsäure von Kalk befreit hat, unter dem Mikroskope in undurchsichtigen, rundlichen Massen, welche alle Eigenschaften der Zirkonerde zeigen, Glas ritzen und die Dichte 5,10 besitzen. Im Tiegel bleibt Zirkonerde von kristallinischem Bruche zurück; reduziert man dieses Produkt im Kohletiegel, so bildet sich unter der geschmolzenen Zirkonerde ein Regulus von Zirkonmetall, welches weder Stickstoff noch Kohle, dagegen wechselnde Mengen Zirkonerde enthält.

Wendet man dagegen überschüssige Kohle an, so resultiert ein kohlenstoffhaltiges Metall, welches 4,22 bis 5,10% Kohlenstoff enthält, doch davon durch Zusammenschmelzen mit Zirkonerde befreit werden kann. Das so hergestellte Zirkon ist rein, hat das spez. Gew. 4,25 und ritzt Glas und Rubin.

In ganz analoger Weise verfuhr Troost[2]), um mittels des elektrischen Flammenbogens zu

Thorium

zu gelangen. Er erhielt dabei ein Thoriumkarbid ThC^2 vom spez. Gew. 10,15 bei 15° und ein kohlenstoffärmeres Metall. Der gewonnene Regulus ritzte nur schwierig Glas, war sehr brüchig, lieferte mit kaltem Wasser Wasserstoff und einen stark riechenden Kohlenwasserstoff und zerfiel an feuchter Luft je nach dem Kohlenstoffgehalte in ein schwärzliches oder fast weißes Pulver.

Durch Umschmelzen dieses Rohthoriums mit Thorerde wurde ein luftbeständigeres Präparat gewonnen, welches Troost für reines Thorium ansprechen zu dürfen glaubt.

Natrium.

Die elektrolytische Gewinnung von Natrium aus geschmolzenem Natron hat sich nach der 1808 von Davy (S. 218) entdeckten Methode auch als technisch durchführbar erwiesen; allerdings waren die dabei zu überwindenden Schwierigkeiten sehr erheblich; sie bestanden einmal in der leichten Oxydierbarkeit des Natriummetalls, sodann in der leichten Rückbildung des Aetznatrons durch Lösen des Metalls in der Schmelze. 1888 gelang es Hamilton Young Castner, einem Amerikaner, Direktor der Aluminium Co. in Oldbury, England, in glänzender Weise

[1]) Compt. rend. **116**, p. 1222. — Bull. Soc. chim. Paris **11**, p. 863.
[2]) Compt. rend. **116**, p. 1227.

das Problem praktisch zu lösen. Diese Lösung bestand einmal in der Konstruktion eines ebenso einfachen wie sinnreichen Apparates und sodann in der Wahl der Spannung, die so bemessen wurde, daß das auf einmal in den Zersetzungstiegel gebrachte flüssige Aetznatron durch den Strom immer auf einer Schmelztemperatur von wenig über 310° erhalten wird, bei welcher dasselbe ohne Zuführung äußerer Wärme geschmolzen bleibt.

Die Konstruktion des Apparates, den in schematischer Zeichnung nach R. Pauli[1]) Fig. 225 wiedergibt, ist folgende: Ein aus Gußeisen bestehender Kessel A ist mit einem Bodenrohr B versehen, das zusammen mit dem eisernen Tiegel aus einer Gießform dargestellt ist. Der Tiegel selbst hat ungefähr einen Durchmesser von 45 cm, die obere Hälfte eine Höhe von 60 cm, während das Ansatzrohr ca. 80 cm lang und 8 cm im Durchmesser hat. Durch dieses Ansatzrohr tritt die den negativen Pol bildende Kupferelektrode von unten in den Tiegel ein. Um sie in demselben zu befestigen, wird sie zunächst in den leeren Tiegel so weit eingeführt, daß das obere dickere Ende derselben sich ungefähr mit seinem oberen Rande in der Mitte des oberen weiten Teiles des Tiegels befindet. In das untere engere Ende wird vor dem Einbringen dieser Kathode ein ca. zweizölliger hohler Holzring eingeschoben, der einerseits gut in die Ansatzröhre paßt und anderseits ziemlich stramm auf der Kathode aufsitzt. Zur Befestigung im Tiegel wird alsdann in das untere Ansatzrohr geschmolzenes Aetznatron um die Kathode herum gegossen, welches erstarrt und mittels eines langen Holzstabes noch besonders festgestoßen wird. Ist so die Kathode festgeklemmt, so wird zur ganz sicheren Befestigung derselben noch ca. 15 cm hoch geschmolzenes Natron um dieselbe herumgegossen. Da dieser untere Teil des Apparates während der Elektrolyse kalt bleibt, so ist die Lage der Kathode damit vollständig gesichert. Unmittelbar über der Kathode ist ein eiserner Behälter oder ein Kessel C aufgehängt, der an seinem oberen Ende mit einem Blechdeckel von 3 mm Stärke versehen ist. Dieser Behälter formt somit ein Rohr; dasselbe besteht in seiner unteren Hälfte, da wo es speziell sich den Kathoden gegenüber befindet, aus eiserner Drahtnetzgaze quadratischer

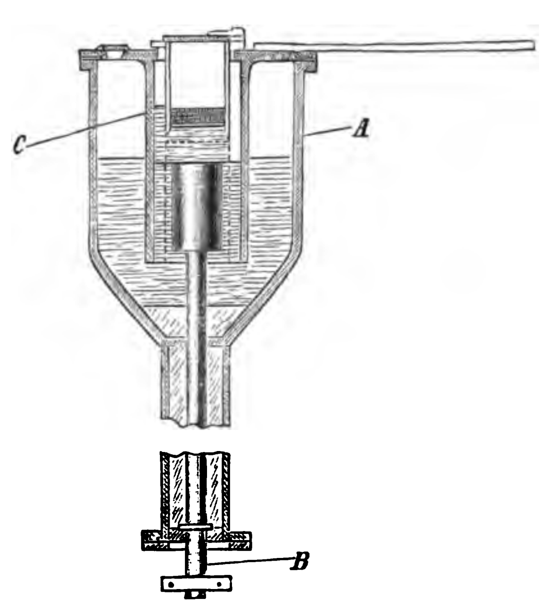


Fig. 225. Castners Apparat zur Natriumgewinnung.

[1]) Chem. Zeitschr. 1, p. 498 (1902).

Maschen, und diese Gaze ist an dem oberen massiven Ende mittels Nieten festgehalten. Dieses Netz hat zunächst den Zweck, als Diaphragma zu wirken, also den elektrischen Strom durchzulassen, gleichzeitig aber das an der Kathode freiwerdende Natrium innerhalb des Elektrolyten nur in einem begrenzten Raum emporsteigen zu lassen, wobei das innere Ende des Rohres, welches noch einige Zentimeter unter die Flüssigkeit taucht, das Natrium verhindert, an die Anode zu gelangen. Die positiven Elektroden, welche zumeist aus Nickel + Silber hergestellt sind, oxydieren sich bei Stromdurchgang, ohne aber dadurch ihre Leitfähigkeit sehr zu verändern; sie sind mittels je zweier Schrauben auf einen auf dem Kessel A ringsum aufliegenden Deckel aufgeschraubt. Dieser Deckel dient als metallische Verbindung zwischen Maschine und den drei schaufelförmigen, nach unten etwas konisch zulaufenden Anoden, die innerhalb des Elektrolyten ca. 1 bis 2 cm voneinander entfernt sind, so daß, wenn der Deckel, mittels Asbestunterlage auf dem Tiegel aufliegend, richtig eingestellt ist, die Anoden in passender Entfernung — die ungefähr Handbreite beträgt — von dem äußeren Umfange der Kathode sich befinden. Außerdem ist dieser Deckel mit einer Oeffnung für den Austritt der Gase versehen, welche bei der Elektrolyse erzeugt werden. Diese Oeffnung verschmiert sich recht häufig während des Betriebes und wird daher des öfteren mit Stemmeisen aufgehauen. Die Größe und Entfernung der Elektroden wird nicht nach der Menge des zuzuführenden Stromes bemessen, sondern bleibt immer ein und dieselbe.

Das während der Elektrolyse entstandene Natrium wird nach dem Oeffnen des Deckels — wobei starke Knallgasexplosionen auftreten — mittels eisernen Sieblöffels ausgeschöpft.

Im allgemeinen sind stets 12 bis 20 Tiegel in einer oder zwei Reihen hintereinander geschaltet, so daß die Dynamomaschine bei 110 Volt 500 bis 1000 A. liefern muß. Die Stromausbeute beträgt ca. 70% der Theorie.

Das Castner-Verfahren wird in Deutschland in Höchst a. M. und Rheinfelden, in England in Oldbury, in Amerika in Niagara Falls von der Niagara Electrochemical Co. angewendet. Die letztgenannte Fabrik produziert täglich ungefähr 2700 kg mit einem Kraftaufwande von 1000 PS[1]).

Die Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen arbeitet nach einem eigenen Verfahren[2]) in einem eisernen Schmelzgefäße; die Kathoden b aus Metall, die in größerer Anzahl vorgesehen sind, reichen nur mit ihren runden oder konischen Köpfen in das Schmelzbad; zwischen je zwei Kathoden ist je eine Anode c angeordnet, die, isoliert durch eine Asbestschicht e, von einer Schutzhülle d zur Ableitung des Sauerstoffs umgeben ist (Fig. 226)[3]). Das Natrium sammelt sich an den Kathodenköpfen und wird mit Löffeln ausgeschöpft, worauf es in Saigergefäße (Fig. 227)[3]) der abgebildeten Form gebracht wird. Diese werden durch Einstellen ins Schmelzbad warm gehalten, so daß eine Trennung des nach oben steigenden Metalls von dem Oxyde eintritt; letzteres

[1]) Chem. Zeitschr. 2, p. 74 (1902).
[2]) Engl. Pat. Nr. 21027 von 1896.
[3]) Jahrb. f. Elektr. 4 (1898).

wird abgelassen, worauf durch Niederdrücken des Dorns k die Ausflußöffnung verschlossen wird. Das Natrium wird dann in die Formen gelassen.

Rathenau und Suter ziehen bei ihrem in Bitterfeld und Griesheim ausgeführten Verfahren[1]) die Kathoden noch höher, so daß sie die Oberfläche des Schmelzbades nur noch berühren; diese

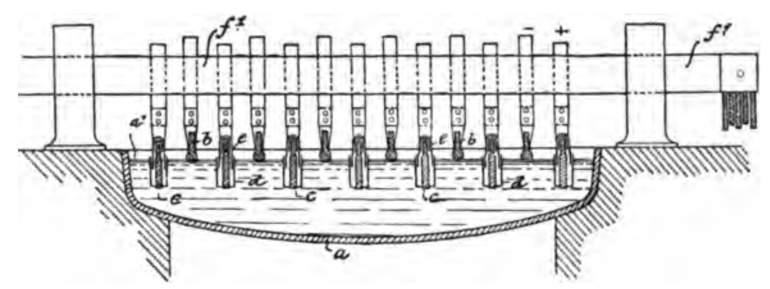


Fig. 226. Natriumgewinnung der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen.

Berührungsflächen belasten sie nicht höher als mit etwa 10 A. pro 1 qcm. Das Schmelzgefäß besteht aus Eisen; die eiserne Anode inmitten desselben reicht tief in die Schmelze und ist in gehörigen Abständen von den Berührungskathoden umgeben. Dieselben sind aus Schmiedeeisen gefertigt, nach unten schwach konvex gearbeitet und an einem federnd elastischen Kupferband befestigt, welches gestattet, die Elektrode seitlich abzubiegen und von der Schmelze zu entfernen. Die Stromausbeute beträgt auch hier ca. 70 %, die Ausbeute an Material fast 100 %.

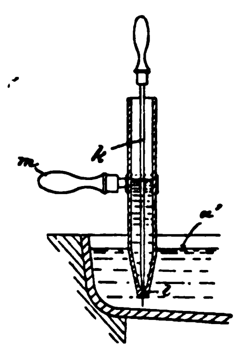


Fig. 227. Ausschöpfvorrichtung zum Apparat der Aluminiumindustrie A.-G. Neuhausen.

Den Castnerschen Apparat hat Becker insofern etwas abgeändert[2]), als er für das Natriummetall eine an die negative Stromleitung angeschlossene kühlbare Sammelhaube über der Kathode anordnete und eine Kühlvorrichtung für den zum Durchlaß der Hauptkathodenleitung bestimmten Rohransatz im Boden des Schmelzgefäßes vorsah. In der Affinerie électro-métallurgique de Bellegarde sur Valserine sind zwei derartige Apparate mit einem Stromverbrauch von 500 und 1000 A. in Betrieb[3]).

Im selben Jahre, in dem Castner die Elektrolyse des Aetznatrons technisch erfolgreich durchführen lehrte, gelang es Ludwig Grabau[4]), das ungemein schwierige Problem der Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium zu verwirklichen. Oft versucht, war dieselbe stets daran gescheitert, daß das freigewordene Natrium entweder zu Natriumoxychlorid verbrannte oder wieder zu Chlornatrium wurde.

[1]) D.R.P. Nr. 96672.
[2]) D.R.P. Nr. 104955 von 1899.
[3]) Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 1035 (1901).
[4]) Ludwig Grabau in Hannover, D.R.P. Nr. 51898 vom 8. Oktober 1889.

Die von Höpfner zuerst vorgeschlagenen löslichen Anoden brachten den anderen Nachteil stark verunreinigten Natriums.

Grabau gelangte dadurch zum Ziel, daß er statt reinen Chlornatriums zur Elektrolyse ein Gemisch von NaCl — KCl — $BaCl^2$ (bezw. $SrCl^2$), welches bei bedeutend niedrigerer Temperatur als NaCl schmilzt, verwandte.

Den Apparat, den Grabau für sein Verfahren konstruiert hat, gibt Fig. 228[1]) wieder. A ist das durch Deckel D geschlossene Schmelzgefäß, welches die glockenförmige, aus Porzellan, Schamotte oder anderem feuerfesten, die Elektrizität nicht leitenden Materiale gefertigte Polzelle B und die um diese herum angeordneten Kohleanoden C enthält. Vom unteren Rande von B geht eine Wand w aus, welche die Polzellenwand p in einem gewissen Abstande umgibt und bis über das Niveau der Schmelze reicht, so daß letztere nicht an die äußere Fläche der Polzellenwand p treten kann. Durch den auf diese Weise gebildeten Raum wird vermieden,

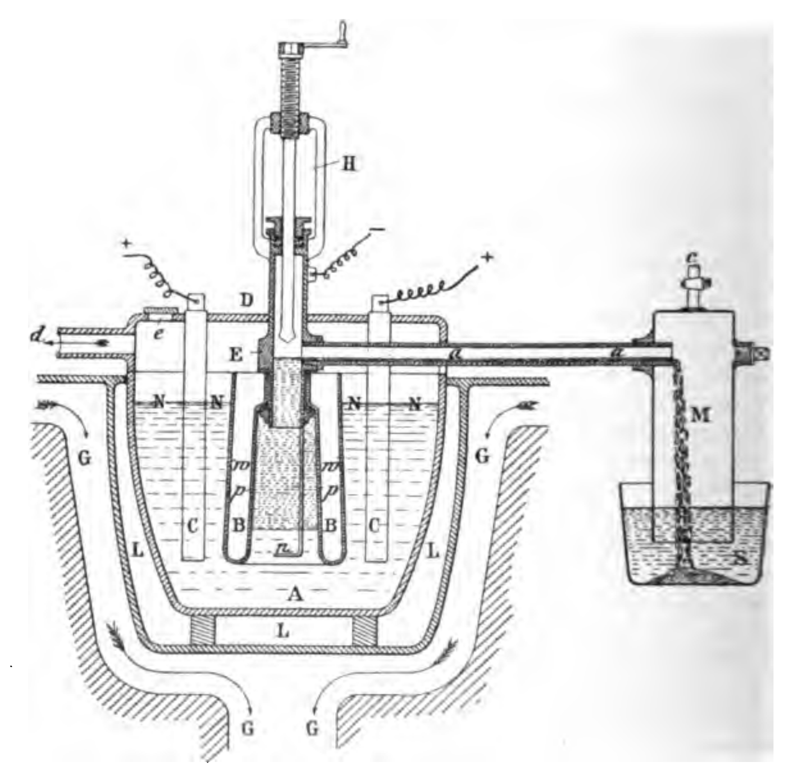


Fig. 228. Apparat zur Natriumgewinnung nach Grabau.

daß eine elektrische Verbindung zwischen der innerhalb der Polzelle und außerhalb derselben befindlichen Schmelze durch die Wandung der Zelle hindurch eintritt; der elektrische Strom kann somit die Polzellenwand nicht durchlöchern.

An die Polzelle B setzt sich oben ein hohler eiserner Körper E mit dem zum Sammelgefäße S führenden Abflußrohre an; E bildet den negativen Pol, welcher innerhalb der Polzelle durch eine stangenförmige Verlängerung n in möglichst gut leitende Verbindung mit der Schmelze gebracht ist. H ist eine Bohrvorrichtung zur Beseitigung etwaiger Verstopfungen.

[1]) Aus Vogel-Rössing, Elektrometallurg. Enke, Stuttgart 1891, p. 142.

Das abgeschiedene Chlor wird bei d abgeführt, während bei e die Beschickung mit Salzgemisch erfolgt. Das Schmelzgefäß hängt in einem Luftbade L, welches durch Kanäle G mittels heißer Gase erhitzt wird.

Für den Großbetrieb soll Grabaus Verfahren allerdings auch nicht geeignet sein [1]).

Das Natrium wird zum größten Teil auf Cyanid und Superoxyd verarbeitet.

Kalium.

Die elektrolytische Abscheidung des Kaliums, die wegen des minimalen Bedarfs an diesem Metall eine geringe Bedeutung hat, läßt sich unter denselben Voraussetzungen und mit denselben Apparaten wie die des Natriums nicht bewerkstelligen.

Wird nämlich Aetzkali in analoger Weise wie Aetznatron (z. B. nach Castner) elektrolysiert, so bemerkt man bei kleiner Stromdichte keine Abscheidung von Kalium, sondern nur zuweilen Lichtblitze von verbrennendem Metall. Diese Tatsache beruht teilweise auf der leichteren Absorption des Luftsauerstoffs durch die Kalischmelze [2]), hauptsächlich aber auf der höheren Dampfspannung des Kaliums gegenüber dem Na bei deselben Temperatur [3]). Infolgedessen tritt bei Kalium in verstärktem Maße die Bildung von Metallnebeln auf, die (ähnlich wie bei der Elektrolyse von Chlorblei u. a. s. S. 289) zur Anode hinüberdiffundieren, wo der Ausgangsstoff zurückgebildet wird.

Dieser Uebelstand läßt sich nach Lorenz und Clark [3]) durch Einkapselung der Kathode beseitigen. Man verwendet hierzu einen Magnesittiegel, durch dessen durchlochten Boden der Kathodendraht (ein Eisendraht von 3 mm Dicke) hindurchgepreßt wird. Der Tiegel wird mit der Oeffnung nach unten in die (vorher in dem eisernen Gefäß vollkommen entwässerte) Alkalischmelze gehängt. Als Anode dient ein 10 cm tief eingetauchtes Stück Eisenblech. Zur Einschränkung der Oxydation wird die Temperatur nicht weit über den Schmelzpunkt des Aetzkalis gesteigert. Nach Beendigung der Elektrolyse läßt man die Schmelze etwas abkühlen, nimmt den durch erstarrendes Aetzkali verschlossenen Tiegel aus der plastischen Masse heraus, bringt ihn unter Petroleum, läßt ihn erkalten und zerbricht ihn alsdann. Lorenz und Clark erhielten mit 13,4 A. bei 15 Volt Klemmenspannung eine Stromausbeute von 58 %.

Ebenso gelingt nach Le Blanc und Brode die Darstellung von Kalium, wenn man Aetzkali unter Paraffinöl elektrolysiert [4]).

Die Elektrolyse von Alkalichloriden.

1. In schmelzflüssigem Zustande.

Die elektrolytische Zerlegung von Chloralkalien kann entweder in feuerflüssiger Schmelze oder in wäßriger Lösung vorgenommen werden.

[1]) Pauli, Chem. Zeitschr. 1, p. 409 (1902).
[2]) Le Blanc u. Brode, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 697 u. 817 (1902).
[3]) Lorenz u. W. Clark, Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 269 (1903).
[4]) Journ. f. pr. Chem. 78, p. 415.

Sie führt in beiden Fällen in erster Linie zur Erfüllung der Gleichung $MeCl = Me + Cl$; das Metall kann als solches gewonnen oder durch Einwirkung von Wasser in Oxyd übergeführt werden. Um dieses letztgenannte Ziel zu erreichen, bedarf es nicht der Isolierung der reinen Metalle, denn einerseits werden auch die Alkalimetalllegierungen durch Wasser zersetzt, anderseits wird das aus wäßriger Lösung abgeschiedene Metall, wenn es nicht sogleich mit Quecksilber amalgamiert wird, mit dem Wasser der Lösung zu Oxydhydrat umgewandelt werden. Die Ab-

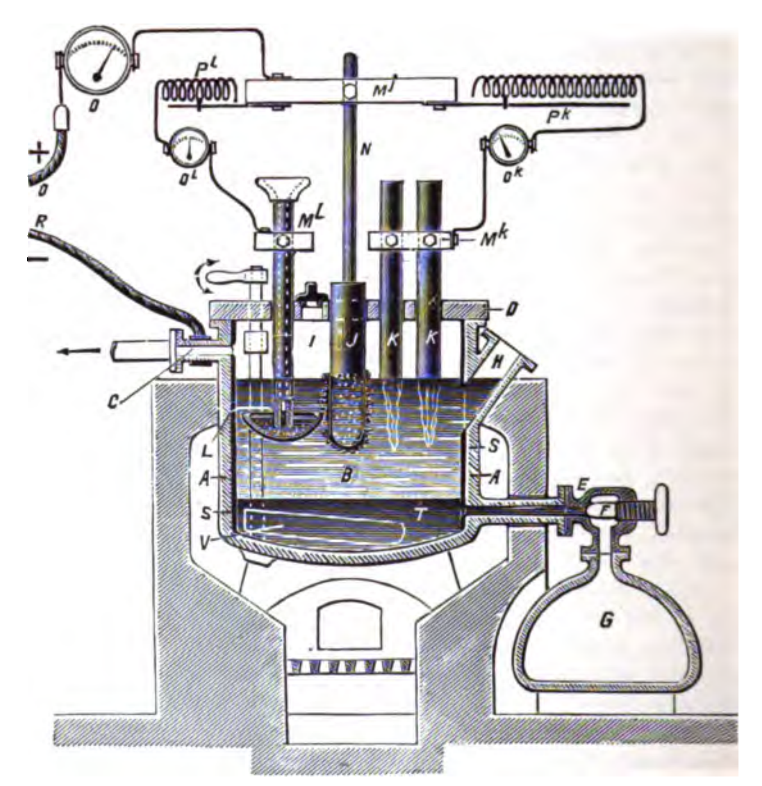


Fig. 229. Hulins Apparat zur Herstellung von Alkalilegierungen mit Schwermetallen.

scheidung der Alkalimetalle aus geschmolzenen Chloralkalien macht, wie wir sahen (S. 401), praktisch fast unüberwindliche Schwierigkeiten, dagegen ist es möglich, den Prozeß durchzuführen, wenn man das abgeschiedene Alkalimetall sogleich mit einem anderen Metall, z. B. Blei, legiert. Diese Bleilegierungen werden durch Wasser in Alkalihydrat und Bleischwamm zerlegt. Ein derartiges Verfahren besitzen die Elektrochemischen Werke in Bitterfeld; ein anderes fand einige Zeit hindurch in Modane (Frankreich) bei Matrussière fils et Forest und auf den Alkaliwerken Gavet-Clavaux Anwendung und bildet die Grundlage des „Acker-Prozesses", der in Niagara Falls, N. Y., in großem Maßstabe ausgeführt wird.

Das Verfahren der „Elektrochemischen Werke" ist nicht bekannt. Die französische Fabrik arbeitete nach Hulin in einem mit isolieren-

der Ausfütterung S versehenen eisernen Schmelztiegel A (Fig. 229)[1]), der in einen Ofen eingebaut war. Durch den Deckel D aus feuerfestem Materiale reichen die Anoden (J aus Kohle und KK aus Blei) in den schmelzflüssigen Elektrolyten B; außerdem sind in dem Bade offene Rezipienten L aus Kohle oder feuerfestem Stein völlig eingetaucht, die metallisches Blei enthalten; eine Abzweigung von dem positiven Pol führt einen bestimmten Strombruchteil in diese Rezipienten. Als Kathode liegt Blei am Boden des Kessels, darüber sammelt sich die Bleinatriumlegierung T an, die durch das Rohr E nach G abfließen kann. C ist die Abzugsöffnung für das Chlor. H ist die Einfüllöffnung für das Salz. M_J, M_K, M_L sind metallische Träger für die Anoden; dieselben dienen zur Zuführung des Stromes nach dessen Teilung und sind mit einer Druckschraube ausgestattet, welche den Stromschluß herstellt, und vermittels welcher die Anoden beliebig gehoben und gesenkt werden können. Zur Kontrollierung der Stromstärke in jeder der drei Anoden — die einzeln oder zusammen in Tätigkeit treten können — dienen die Ampèremeter O, O_K, O_L, während zur Verteilung des Stromes in den Anoden je ein Ampèremeter und eine Metallanode durch Regulierwiderstände p_K und p_L verbunden sind. Q und R sind die Hauptstromleitungen. Der Mechanismus der Reaktion spielt sich derart ab, daß Chlornatrium in Natrium und Chlor zerlegt wird; ein Teil des letzteren bildet mit dem Anodenblei Chlorblei, das seinerseits in Chlor und Blei zerlegt wird, das sich nun alsbald mit dem Natrium legiert und zur Kathode geht. Jeder Tiegel braucht ca. 7 Volt, einschließlich der Schaltungswiderstände; die Stromdichte beträgt am besten 7500 A. pro Quadratmeter. Pro elektrische Pferdekraft werden 81 g Chlor und 54 g Natrium gewonnen; die Legierung enthält 23 bis 25% Na.

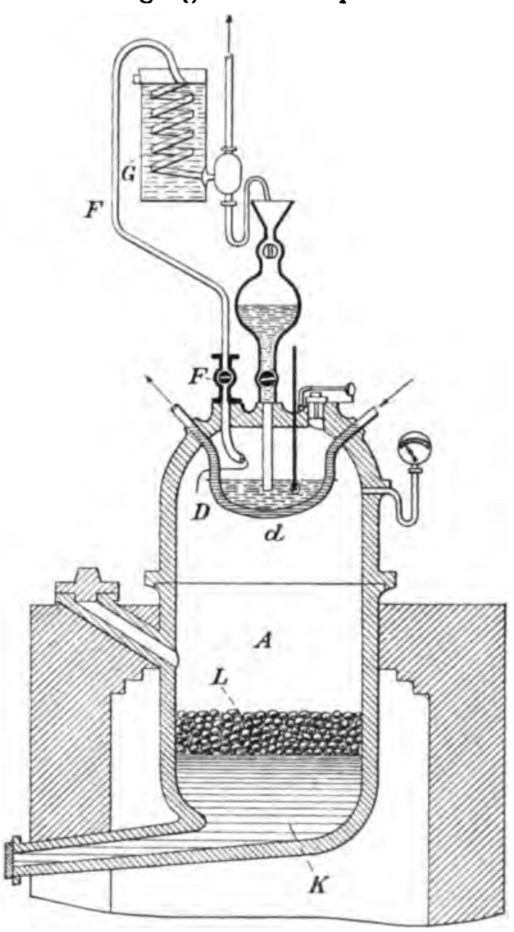


Fig. 230. Hulins Apparat zur Zerlegung von Alkalilegierungen mittels Wasserdampf.

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 1, p. 541, 2, p. 431 u. 4, p. 73; Engl. Pat. Nr. 23274 von 1893; D.R.P. Nr. 86095; L'Eclairage électr. 1896, p. 314.

Die Zerlegung der Bleinatriumlegierung geschieht mit Wasserdampf[1]); um das gefahrlos zu bewerkstelligen, wird eine direkte Berührung des Dampfes mit Amalgam dadurch verhindert, daß auf der innerhalb eines mit Wasserstoffgas gefüllten (Fig. 230) und heizbaren Behälters A befindlichen geschmolzenen Legierung K durch Oxydation des Alkalimetalles durch Dampf zunächst eine Oxydhydratschicht L gebildet wird und darauf die weitere Oxydation des Alkalimetalles lediglich auf Kosten des Sauerstoffs des darüber befindlichen, mehr oder weniger wasserfreien Aetzalkalis erfolgt, während dieses gleichzeitig den sich aus der darüber befindlichen Wasserschale D ausbreitenden und durch den entwickelten Wasserstoff verdünnten Wasserdampf absorbiert. Durch Einbringen einer bestimmten Wassermenge in die Schale D, deren Temperatur durch Einlassen eines Kühl- oder eines Heizmittels in den Doppelboden d geregelt werden kann und durch stetige Zurückführung des mit dem Wasserstoffe durch das Rohr F entweichenden und durch ein Kühlsystem G kondensierten Wasserdampfes in die Wasserschale hat man es in der Hand, Alkali in gewünschter Stärke zu erhalten. Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer dienen der Druck- bezw. Temperaturregelung im Behälter.

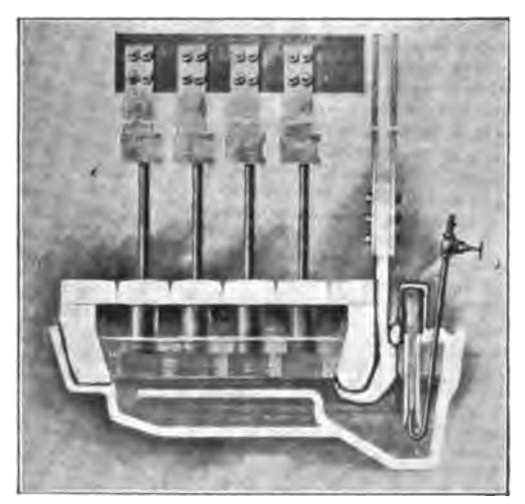


Fig. 231. Zerlegung von geschmolzenem Alkalichlorid nach Acker. (Längsschnitt durch den Ofen.)

In einer anderen Konstruktion hatte Hulin Bildung und Zersetzung der Bleialkalilegierung in einem Apparat vereinigt.

Das Hulinsche Verfahren bringt im Betriebe mancherlei Schwierigkeiten mit sich, arbeitet außerdem mit sehr hohem Stromaufwande, so daß die elektrische Energie sehr wohlfeil sein muß, wenn die Arbeit überhaupt lohnen soll.

In so günstiger Weise liegen die Verhältnisse an den Niagarafällen; hier finden wir ein ähnliches, allerdings erheblich vervollkommnetes Verfahren von Acker[2]), welcher durch Stromwärme geschmolzenes Chlornatrium über geschmolzenem Blei elektrolysiert, Bleinatrium gewinnt, und dieses bei hoher Temperatur mit so viel Wasserdampf zerlegt, daß festes Aetznatron entsteht, während das geschmolzene Blei in den Elektrolysierapparat zurückgegeben wird. Den Apparat, in welchem der Acker-Prozeß ausgeführt wird, zeigen Fig. 231 bis Fig. 233[3]). Durch den mit geschmolzenem und später erstarrtem Chlor-

[1]) D.R.P. Nr. 80398; Elektrochem. Zeitschr. 2, p. 68.
[2]) Engl. Pat. Nr. 6637 von 1898; D.R.P. Nr. 117358 von 1899; D.R.P. Nr. 118049, 118391 u. 119361 von 1899.
[3]) Nach. Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 365 (1903).

natrium abgedichteten Ofendeckel sind die Graphitanoden hindurchgeführt und enden ca. 2½ cm über dem geschmolzenen Blei, welches auf dem Boden des Ofens den Apparat als Kathode rasch durchströmt. Das Salz wird durch die Stromwärme eingeschmolzen und geschmolzen

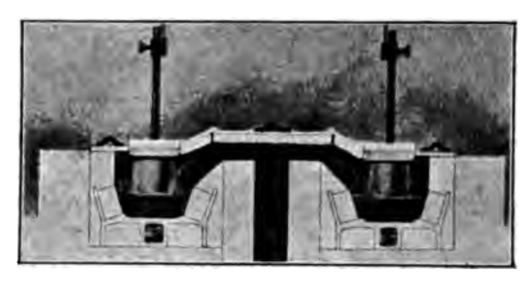


Fig. 232. Zerlegung von geschmolzenem Alkalichlorid nach Acker. (Schnitt senkrecht zu Fig. 229 zwischen Elektrode 2 und 3. Abzug des Chlors.)

erhalten und bedeckt die Kathode in 12 bis 15 cm dicker Schicht; durch seine elektrolytische Zersetzung entsteht Chlor, das abgeführt wird, und Natrium, welches sich mit dem Blei legiert; dasselbe nimmt beim Durchgang durch den Apparat 4 % Na auf. Das Bleinatrium gelangt in den unteren Ofenkanal und wird aus diesem durch strömenden Dampf in den Zersetzungsraum (Fig. 231 u. 233) gesaugt und hier durch einen aus einer auswechselbaren Nickelstahldüse austretenden Dampfstrahl von 2,8 Atm. Druck zerlegt; es entsteht Wasserstoff, welcher nach der Patentschrift zum Einschmelzen neuer Salzmengen in einem Nebenofen verwendet wird, nach Haber dagegen brennend aus dem Ofen entweicht,— Aetznatron, welches geschmolzen in einen neben dem Ofen stehenden Behälter abfließt und erstarrt, und Blei. Das letztere fließt wieder in den Apparat zurück. Zur Reinigung wird das Natron noch einmal umgeschmolzen und durch Aussaigern von Kalk und Magnesia befreit. Die aufgewendete Spannung ist 7 Volt, die Stromdichte 2,9 A. qcm Anodenfläche. Die Stromausbeute beträgt 93 bis 94 % im Durchschnitt. Das Chlor enthält 90 % Luft, welche in den nicht völlig abgedichteten Ofen eindringt.

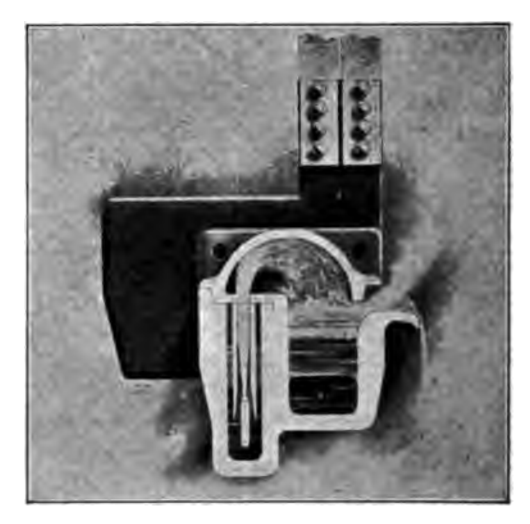


Fig. 233. Zerlegung von geschmolzenem Alkalichlorid nach Acker. (Zersetzung des Bleialkalimetalls, Abfluss des Aetzalkalis.)

2. In wässriger Lösung.

Die Methoden zur technischen elektrolytischen Gewinnung von Aetzalkalien und Alkalikarbonaten aus Chloralkalien sind in Deutschland ausgebildet worden; demgemäß wurden hier auch zuerst diese elektrolytisch erzeugten Produkte auf den Markt gebracht. Erst erheblich später bemächtigte sich auch das Ausland dieser Industrie. Wie Lunge[1]) gegenüber von englischer Seite in Anspruch genommenen Prioritätsansprüchen in authentischer Weise nachdrücklich hervorhebt, gab ein im Jahre 1884 dem Ingenieur C. Höpfner erteiltes D. R. P. 30222 „Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle" die Veranlassung zur Vereinigung dreier deutscher chemischer Fabriken, Mathes & Weber in Duisburg, Kunheim & Co. in Berlin und Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M., sowie zweier befreundeter Firmen, die sich für Elektrolyse interessierten, zu dem Zwecke der Ausführung gemeinschaftlicher Versuche über die Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Alkalichloriden durch Elektrolyse. Nach dem 1885 erfolgten Tode des Dr. Fabian, Associé der Firma Mathes & Weber, welcher bis dahin die Versuche geleitet hatte, wurden dieselben von der Chemischen Fabrik Griesheim auf gemeinschaftliche Kosten weitergeführt und hier ein eigenes Verfahren für die Zersetzung von Chlornatrium und Chlorkalium ausgebildet, welches am Schlusse des Jahres 1888 so weit gediehen war, daß eine elektrochemische Fabrik mit 200 Pferdestärken Betriebskraft in Griesheim errichtet wurde. Dieselbe wurde 1890 in Betrieb genommen und bereits 1892 verdoppelt. Sie ist seither ununterbrochen in Tätigkeit und liefert ein ökonomisch ausgezeichnetes Ergebnis. Seit 1888 trat den oben genannten Firmen der Direktor der Griesheimer Fabrik J. Stroof bei, welcher dann die Seele der 1892 gegründeten „Chemischen Fabrik Elektron A.-G." in Frankfurt a. M. wurde. Um die notwendige elektrische Kraft möglichst billig erzeugen zu können, suchte man, da geeignete Wasserkräfte in Deutschland kaum vorhanden sind, eine Gegend, in der das Brennmaterial ohne große Kosten zu beschaffen war. Man fand in der Provinz Sachsen bei Bitterfeld eine zwar geringwertige Braunkohle, die aber fast zu Tage lag und daher ein so wohlfeiles Heizmaterial abgab, wie es in Europa kaum wieder zu finden ist. So entstanden hier 1893 die „Elektrochemischen Werke", welche 1894 den Betrieb eröffneten und bereits 1895 verdoppelt wurden. Die Fabrikate werden infolge einer Uebereinkunft durch die Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht.

Die billige Betriebskraft der Provinz Sachsen hat noch mehrere andere elektrochemische Fabriken ins Leben gerufen, die die Zersetzung von Alkalichloriden, die Herstellung von Alkalimetall, von Brom, Calciumkarbid und dergl. zu ihrer Aufgabe gemacht haben.

Der deutsche Erfolg war natürlich ein Reizmittel für das Ausland, und so hören wir bald auch von englischen und amerikanischen Arbeitsvorschlägen und Arbeitsmethoden, über die auf den folgenden Blättern zu berichten sein wird.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, p. 517.

So hat sich die elektrolytische Alkaliindustrie in wenigen Jahren entwickelt. Welch eine Unsumme von Geist, von Arbeit, von experimentellem und konstruktivem Geschick und welch ein Aufwand von Geld notwendig gewesen ist, um diesen Erfolg zu erreichen, ist auf den ersten Blick kaum zu begreifen. Aber die nach vielen Hunderten zählenden Patentanmeldungen reden eine beredte Sprache von den Schwierigkeiten, die sich der Erfüllung der so einfachen Gleichungen

$$KCl = K + Cl$$
$$K + H^2O = KOH + H$$

praktisch entgegenstellten. Theoretisch mußte das Alkalichlorid einfach in Alkali und Chlor zerlegt und ersteres an der Kathode, lezteres an der Anode zur Abscheidung gelangen. Indessen es zeigte sich in der Praxis, daß an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff auftritt, und daß es im Bade zu Oxydationen, Reduktionen und Ionenreaktionen kommt.

Die Elektrolyse der Alkalichloride[1]) führt so außer zu Chlor und Alkali zu Hypochlorit und Chlorat[2]) (eventuell auch zu Perchlorat); die Bedingungen der Bildung dieser verschiedenen Substanzen mußten erkannt sein, ehe man die Elektrolyse in bestimmter Richtung leiten konnte. Es spitzte sich dabei die Frage darauf zu, ob die Chloratbildung direkt aus Chlorid und zwar primär durch Ionenreaktion[3]) im Sinne etwa der Gleichung

$$Cl' + 5\,OH' + 6\oplus{}^{4)} = HClO^3 + 2\,H^2O$$

oder zwar ebenfalls primär durch Ionenreaktion, aber indirekt unter Benutzung des Ueberganges über Hypochlorit, etwa im Sinne der Gleichung[5])

$$2\,ClO' + OH' + 2\oplus = HClO^3 + Cl'$$

oder endlich sekundär[6]) aus Hypochlorit nach folgender Gleichung

$$NaClO + 2\,HClO = NaClO^3 + 2\,HCl$$

stattfinde.

Sehr eingehende Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage sind von F. Förster und Erich Müller[7]) ausgeführt worden und haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

---

[1]) Bei der Elektrolyse von Alkalien und Alkalisalzen geht meist der Wasserstoffentwicklung an der Kathode eine Entladung der Ionen der Alkalimetalle voran. Diese legieren sich mit dem Elektrodenmaterial und reagieren dann erst sekundär mit dem Lösungswasser. Wenn das Alkalimetall aus der Kathode herausgeht, findet häufig eine Auflockerung und Verstäubung der Kathode statt. Daß diese Erscheinungen, die Bredig und Haber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, p. 2741) an Elektroden aus Pb, Hg, Sn, Bi, Tl, As, Sb beobachtet haben, tatsächlich in der angegebenen Weise zu erklären sind, haben F. Haber und M. Sack (Zeitschr. f. Elektroch. **8**, p. 245 u. 541 [1902]) durch Versuche mit Alkalimetalllegierungen bewiesen.

[2]) S. F. Förster u. E. Müller, Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 8 u. 515 (1902); Luther, daselbst **8**, p. 601.

[3]) Haber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, p. 198.

[4]) $\oplus$ bedeutet positive elektrische Ladung.

[5]) Wohlwill, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, p. 52 ff.

[6]) Brochet, Compt. rend. **130**, p. 1624 und **131**, p. 340 (1900); vergl. hierüber noch Oettel, Zeitschr. f. Elektr. **1**, p. 356; Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, p. 40; Lorenz u. Wehrlin, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, p. 389 u. 424; F. Förster u. Jorre, daselbst **6**, p. 11.

[7]) F. Förster u. Erich Müller, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 171 ff. u. p. 195 ff. (1903).

Bei der Elektrolyse von Chlorionen enthaltenden wäßrigen Lösungen werden an der Anode Chlorionen entladen zu freiem Chlor:

$$Cl' + Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl^2.$$

Daneben entstehen an der Anode unterchlorige Säure und Hypochlorit, sei es primär im Sinne der Gleichungen:

$$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow HOCl$$

und

$$Cl' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H^2O,$$

sei es dadurch, daß zunächst aufgetretenes, freies Chlor mit dem an der Anode vorhandenem OH′ sich ins Gleichgewicht setzt durh die Vorgänge:

$$Cl^2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl',$$
$$HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H^2O.$$

Mit zunehmendem Konzentrationsverhältnis $\frac{OH'}{Cl'}$ an der Anode (stärker alkalische oder verdünnte Lösungen) wird also diese sich reichlicher mit ClO′ umgeben.

Außer in dieser Weise unmittelbar an der Anode entsteht Hypochlorit auch im Elektrolyten durch Wechselwirkung hier vorhandenen Alkalis mit dem anodisch entstandenen Chlor.

Da ClO′ relativ leichter entladbar als Cl′ ist und bei der Entladung zerstört wird, kann das unmittelbar an der Anode auftretende Hypochlorit nicht in erheblichem Maße im Elektrolyten erscheinen; je weiter entfernt von der Anode es entsteht, umsomehr kann es im Elektrolyten verbleiben. Doch ist stets die Existenzmöglichkeit des Hypochlorits in stromdurchflossenen Chloridlösungen eine begrenzte.

Chlorat bezw. Chlorsäure entsteht aus zuvor gebildetem ClO′, und zwar entweder durch den anodischen Entladungsvorgang:

$$6\,ClO' + 3\,H^2O + 6\oplus \rightarrow 2\,ClO^{3\prime} + 4\,Cl'$$
$$+ 6\,H^{\cdot} + 3\,O$$

oder durch den im Elektrolyten stattfindenden sekundären Vorgang:

$$ClO' + 2\,HClO = ClO^{3\prime} + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'.$$

Die anodische Chloratbildung erfolgt stets unter Sauerstoffentwicklung. Sie hat zur Bedingung eine ClO′-Konzentration, welche dem durch die Chloridkonzentration, die Alkalität der Lösung und die Elektrodenbeschaffenheit gegebenen Anodenpotential entspricht.

Eine für ein bestimmtes Potential hinreichende Menge von ClO′ kann entweder unmittelbar an der Anode entstehen (stärker alkalische oder verdünnte Chloridlösung, bezw. verdünnte Salzsäure) oder kann aus dem im Elektrolyten entstandenen Hypochlorit an die Anode gelangen (stärkere neutrale Lösungen). Im ersteren Fall wird von Beginn der Chloridelektrolyse an, im letzteren erst nach einer gewissen Dauer der Elektrolyse Chlorat gebildet.

In stark alkalischer oder neutraler, bezw. saurer, sehr verdünnter Chloridlösung erfolgt anodische Sauerstoffentwicklung außer durch ClO′-Entladung auch durch OH′-Entladung.

Die sekundäre Chloratbildung erfolgt ohne Sauerstoffentwicklung. Sie tritt in nennenswertem Umfange ein, wenn in einem großen Teile des Elektrolyten freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit bestehen kann, also wenn die Chloridlösung eine schwache Ansäuerung erfahren hat.

Die wichtigsten Tatsachen, auf welche sich diese Auffassungen stützen, und welche durch sie ihre Deutung finden, sind die folgenden:

1. Bei der Elektrolyse starker Salzsäure entsteht freies Chlor neben äußerst kleinen Mengen von Sauerstoff.

2. Mit steigender Verdünnung der Salzsäure nimmt die Sauerstoffentwicklung zu, und gleichzeitig entsteht Chlorsäure (bezw. aus ihr Ueberchlorsäure).

3. In neutraler Alkalichloridlösung sättigt sich die Anodenlauge mit Chlor, welches zu Beginn der Elektrolyse entweicht.

4. In Salzsäure, wie in neutraler Chloridlösung ist das zu lebhafter Elektrolyse erforderliche Anodenpotential mindestens dasjenige, welches diese Lösungen, mit Chlor gesättigt, einer unangreifbaren Elektrode erteilen.

5. Nur an schwarz platinierter Anode liegt bei praktischer Elektrolyse das Anodenpotential in neutraler Lösung diesem Mindestwerte nahe; an glatter Anode übersteigt es denselben um 0,56 Volt und mehr.

6. Kann die Vermischung von Kathoden- und Anodenlauge ungehindert erfolgen, so entsteht in neutraler Chloridlösung Hypochlorit, und nahe an der Anode findet sich unterchlorige Säure. Das Hypochlorit reichert sich bis zu einem gewissen Grade in der Lösung an, seine Konzentration wird nach einiger Zeit konstant, und nunmehr liefert der Strom Chlorat, und es entwickelt sich an der Anode Sauerstoff.

7. Die Entstehung des Hypochlorits uud der Beginn der Chloratbildung bewirken an platinierter Anode keine merkliche Potentialänderung, wenn nicht die Stromdichte allzu groß ist.

8. Die Hypochloritkonzentration, welche in neutraler Alkalichloridlösung erreicht wird, ist um so größer, je höher die Stromdichte und die Chloridkonzentration, und je niedriger die Temperatur ist.

9. Bei Benutzung einer platinierten Anode entsteht mehr Hypochlorit als an glatter.

10. Die anodische Sauerstoffentwicklung und damit die Stromausbeute an Chlorat ist in nicht allzu verdünnten, neutralen Chloridlösungen von den Versuchsbedingungen kaum abhängig und beträgt im allgemeinen ein Drittel, die Chloratbildung also zwei Drittel der Stromarbeit.

11. Geringer wird die Sauerstoffentwicklung, wenn Hypochlorit an der Kathode reduziert oder im Elektrolyten sekundär in Chlorat verwandelt wird.

12. In sehr verdünnten Chloridlösungen steigt die anodische Sauerstoffentwicklung erheblich über ein Drittel der Stromarbeit.

13. Die Benutzung von Kohlenanoden bedeutet, daß hoch verdünnte Chloridlösung in den Poren der Anode der Elektrolyse unterliegt.

14. Bleibt in neutraler Chloridlösung das kathodische Alkali der Anodenlauge fern, so mischen sich dem entweichenden Chlor, wenn der Elektrolyt konzentriert ist, Spuren, wenn er verdünnt ist, beträchtliche Mengen von Sauerstoff bei, und die Anodenlauge enthält in gleichem Maße einen Gehalt an freier Salzsäure. Gleichzeitig tritt in ihr Chlorat auf.

15. Kann, wie z. B. beim Diaphragmenprozeß, nur ein Teil des kathodischen Alkalis in die Anodenlauge gelangen, so entsteht hier neben freiem Chlor unterchlorige Säure.

16. Schwache Ansäuerung einer Chloridlösung (Zusatz von wenig Salzsäure, von Bikarbonaten, Bichromat, Erzeugung eines Kalk- oder Magnesiadiaphragmas auf der Kathode aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthaltendem Elektrolyten) veranlaßt sekundäre Chloratbildung, vermindert den erreichbaren Hypochloritgehalt und die anodische Sauerstoffentwicklung und verbessert die Chloratausbeute.

17. In neutraler Lösung, die man, nachdem die Elektrolyse eine Zeit angedauert hat, ansäuert, und an platinierter Anode ist elektrolytische Chloratbildung mit nahezu der theoretischen Stromausbeute erreichbar.

18. Alkalizusatz zu einer Chloridlösung vermindert den erreichbaren Höchstwert der Hypochloritkonzentration.

19. In stärker alkalischer Chloridlösung ist das Anodenpotential bedingt durch die zur anodischen Sauerstoffentwicklung aus dem Alkalihydrat erforderliche Spannung, welche während einer Elektrolyse erheblich ansteigt.

20. Bei dem zur Sauerstoffentwicklung aus Normalalkalilösung erforderlichen Mindestpotential erzeugt der Strom aus gleichzeitig vorhandenem Chlorid spurenweise Hypochlorit.

21. Je mehr das Anodenpotential steigt, umso reichlicher erfolgt in normal-alkalischer Lösung Chloridelektrolyse, umsomehr aber entsteht bei dieser von Anfang an Chlorat und umsoweniger Hypochlorit.

Um das Chloralkali in wäßriger Lösung elektrolytisch in

Chlor und Aetzalkali.

als Endprodukte zu zerlegen, mußte das letztere oder bereits seine Vorstufe, das Alkalimetall, so schnell wie möglich allen weiteren Reaktionen entzogen werden.

Hermite und Dubosq[1]) schlugen zu dem Zwecke einen Zusatz von so viel gelatinöser Tonerde vor, daß sich ein Alkalialuminat bildet, welches nach Unterbrechung der Elektrolyse mit Kohlendioxyd gefällt wird, so daß neben Natriumkarbonat wieder Tonerde gewonnen wird. Von anderer Seite wurde die Bildung des schwer löslichen Bikarbonates durch Einleiten von Kohlensäure, oder die Bildung von Seife durch Einspritzen von Fettsäuren[2]) in Vorschlag gebracht. Doch war mit diesen an sich wohl ausführbaren Ideen schon deshalb wenig erreicht, weil sie alle zu viel minderwertigeren Produkten, als das Aetzkali war, führten.

Der Gedanke, die Reaktion in gewünschter Weise dadurch in die Hand zu bekommen, daß Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt wurden, lag natürlich nahe und wurde bald zu verwirklichen gesucht. Indessen war es sehr schwierig, ein Material zu finden, welches, ohne zu große Spannungsverluste zu verursachen, wenigstens eine gewisse Zeit den Angriffen von Chlor und Aetzkali widerstehen konnte.

Die ersten Diaphragmen bestanden aus Pergamentpapier; nach Versuchen der „Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopolds-

[1]) D.R.P. Nr. 66089.
[2]) Parker u. Robinson, Engl. Pat. Nr. 4920 von 1893.

hall" ließen sich dieselben dadurch haltbarer machen, daß man der Anodenflüssigkeit von vornherein 2% Chlormagnesium oder Chlorcalcium zufügte; es bildete sich dann ein fester Kalk- bezw. Magnesiabelag auf dem Diaphragma, indem ein Teil des freigewordenen Alkalis in das Pergament drang und drinnen verblieb. Enthielt die Anodenlauge genügend Kalk gelöst, so verdickte sich dieser Belag[1]).

Häufiger waren die Diaphragmen aus präpariertem Asbest; so verwenden Andréoli und Hanbury[2]) pulverisierten, gebrannten Asbest; Greenwood[3]) einen Porzellanasbest; das Caustic Soda and Chlorine Syndicate hatte Diaphragmen aus Schiefer, die in Asbest eingepackt sind[4]) u. s. w. Höpfner[5]) wollte nitrierte Faserstoffe, die Anciennes salines dominales de l'Est Platten aus Kalksteinblöcken oder aus einem angefeuchteten Gemische von gepulvertem Kalkstein und gebrannter Magnesia[6]), Parker[7]) Flußspatgewebe verwenden u. s. f.

Um den üblichen Diaphragmenwänden aus Pergament, Asbestpappe etc. in dünner Schicht eine genügende Festigkeit zu verleihen, werden dieselben nach Pieper und den „Elektrochemischen Werken"[8]) unter Bildung eines Kastens zwischen zwei Gittern aus parallelen widerstandsfähigen Stäben in der Weise festgehalten, daß die Stäbe des inneren Gitters oben und unten in entsprechende Zahnschnitte von senkrecht zu den Stäben liegenden Rahmen, welche durch ihre Form den Grundriß des Kastens bestimmen, eingreifen, und das äußere Gitter an die Rahmen und das dazwischenliegende Diaphragma durch Gummiringe, Drähte oder Bänder angepreßt wird. Um die Haltbarkeit des Systems zu erhöhen, können noch Zwischenrahmen angeordnet werden. Zum Zwecke horizontaler Aufstellung oder Stabilisierung des Kastens können eine oder mehrere Seitenflächen desselben offen bleiben bezw. massiv ausgeführt werden.

Auch Diaphragmen von Ton sind hergestellt worden, und es sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von Häussermann und Fein über das Verhalten von gewöhnlichen und von Pukallschen Zellen[9]) aus hart gebrannter Tonmasse während der Elektrolyse von Interesse[10]).

Kellner in Hallein[11]) hat vorgeschlagen, als Diaphragmen Platten aus Seife (für die Zersetzung von Kochsalz Natronseife, von Chlorkalium Kaliseife) anzuwenden, eventuell in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüste aus einem Materiale wie Glaswolle, Asbest oder dergleichen, welches von den auftretenden Zersetzungsprodukten nicht angegriffen wird.

---

[1]) Chemische Industrie 1893, p. 129.
[2]) Elektr. Review 88, p. 385.
[3]) Cross u. Bevan, J. Soc. chem. Ind. 1892, p. 400.
[4]) Chem. Ind. 1893, p. 128.
[5]) D.R.P. Nr. 58133.
[6]) D.R.P. Nr. 82352.
[7]) Engl. Pat. Nr. 6605.
[8]) D.R.P. Nr. 78732; s. auch Kiliani, Suter, Rathenau u. Elektrochem. Werke, Engl. Pat. Nr. 15276 von 1894.
[9]) D.R.P. Nr. 79258.
[10]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, p. 9.
[11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, p. 1159.

Heeren schlug Hartgummifilz [1]), C. Höpfner Glimmer [2]) vor. kurz, der Vorschläge und Versuche waren sehr viele; doch erwiesen sich die meisten derselben als nicht befriedigend.

Am besten bewährt haben sich bis jetzt Diaphragmen aus poröser Zementmasse [3]), die so hergestellt werden, daß man Zement mit einer Salzlösung unter Zusatz von Salzsäure anmacht, in Formen gießt und abbinden läßt. Die Platten werden dann aus den Formen herausgenommen und mit Wasser ausgelaugt. Dadurch bekommen sie die für den Durchgang der Ionen notwendige Porosität. Die Zementdiaphragmen von Griesheim-Elektron erhalten durch einen Kunstgriff nach Breuer eine schaumig poröse Beschaffenheit.

Haber berichtet, daß in Nordamerika die Diaphragmen aus gewöhnlichem Asbestpapier (seltener Asbesttuch) bestehen, die mitunter dadurch etwas steifer gemacht werden, daß man sie mit einer dünnen Schicht Zement bestreicht. Diese Diaphragmen liegen meist auf den Drahtnetzkathoden direkt auf und bekommen dadurch Halt [4]). Ihre Haltbarkeit kommt weniger in Frage, als ihre Verschmutzung und Verstopfung durch Teilchen, welche beim Durchtritt der Lauge von der Anoden- zur Kathodenseite sich in die Poren setzen. Man pflegt sie deshalb in längeren Zwischenräumen, die von der Reinheit bezw. Unreinheit des verwandten Salzes abhängen, zu reinigen.

Neuerdings bringt die Chem. Fabrik Dr. J. Bernfeld & Co. in Leipzig-Plagwitz Asbestpappe in den Handel, die durch Brennen bei bestimmter Temperatur völlig alkalibeständig gemacht ist.

Ueber die Wirkungsweise des Diaphragmas haben F. Förster und Jorre [5]) Studien angestellt, die sie zu folgenden Ergebnissen führten: In der ersten Zeit der Elektrolyse, wo nur Chlorid den Stromtransport durch das Diaphragma besorgt, kommt für die Verarmung des Kathoden- und Anodenraumes an Chlorid nur die Ueberführungszahl n des Chlorions in Betracht; bei KCl, wo $n = 0{,}5$, ist die Verarmung an beiden Seiten gleich; bei NaCl, wo $n > 0{,}5$ ist, an der Kathode größer. Nach einiger Zeit wandern auch die OH-Ionen, was den Effekt hat, daß in beiden Räumen die Chlorabnahme geringer ist als vorher. Da die Salze sich im Verhältnis ihrer Leitfähigkeit an der Stromleitung beteiligen, so ist das Verhältnis von überführtem Chlorid und Hydroxyd

$$\frac{1 - x}{x} = \frac{c_1 \alpha_1 \lambda \infty_1}{c_2 \alpha_2 \lambda \infty_2},$$

worin c_1 und c_2 die Molekularkonzentration von Chlorid und Hydroxyd, α_1 und α_2 ihre Dissoziationsgrade und $\lambda \infty_1$ und $\lambda \infty_2$ ihre Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung sind. $\frac{\lambda \infty_1}{\lambda \infty_2}$ läßt sich aus den Tabellen von Kohlrausch berechnen, so daß damit x festgestellt werden kann. Die Ausbeute an Alkali ist nun (von der Diffusion abgesehen)

$$A = 100\,(1 - x\,n)\ \%,$$

[1]) D.R.P. Nr. 86101.
[2]) D.R.P. Nr. 89980.
[3]) Kellner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, p. 1080.
[4]) Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 368 (1903).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, p. 158 ff.

worin n wieder die Anionenüberführungszahl des Alkalihydroxyds ist. Setzt man nun für n und λ die Zahlenwerte ein, so folgt

$$\text{für Kaliumchlorid } A_{KOH} = 100 \left(1 - \frac{0{,}74}{1 - 0{,}554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}}\right) \%,$$

$$\text{für Natriumchlorid } A_{NaOH} = 100 \left(1 - \frac{0{,}84}{1 - 0{,}521 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}}\right) \%.$$

Die Dissoziationsgrade sind den Leitfähigkeitstabellen zu entnehmen, die Konzentrationen werden analytisch bestimmt; es ergibt sich, daß das Verhältnis der Konzentration des Alkalihydrates zu derjenigen des Alkalichlorids in erster Linie die Stromausbeute bestimmt; diese nimmt also mit dem Fortschreiten der Elektrolyse mehr und mehr ab. Bei Chlornatrium wird bei gleichen Konzentrationen die Ausbeute niedriger sein als bei Chlorkalium.

Natürlich sind die Gleichungen nicht absolut gültig; sie lassen sich vielmehr nur benutzen, um den Einfluß dieser oder jener Aenderungen in den Versuchsbedingungen auf die unter bestimmten Verhältnissen gewonnenen Ergebnisse vergleichsweise zu schätzen. Denn neben der Ueberführung durch den Strom tritt noch eine solche durch Diffusion ein, die, da die Alkalikonzentrationsverschiedenheiten im Anoden- und Kathodenraum oft sehr groß sind, sehr merkliche Werte annehmen kann. Die Diffusion ist abhängig von dem Konzentrationsgefälle, den — bei Alkalihydraten ziemlich großen — Diffusionskonstanten der Salze, der Zeit, in der der Vorgang verläuft, und der Größe der Diaphragmenporen. Endlich wirkt auch die Endosmose, d. h. die Ueberführung der dem Diaphragmenmaterial gegenüber negativ elektrisch werdenden Flüssigkeitsteilchen nach der Kathode zu; sie wirkt im Gegensatz zur Diffusion auf die Ausbeuten erhöhend[1]).

Die Zersetzungsspannung für Kochsalzlösung beträgt 1,95 Volt; elektrolysiert man dagegen in der Praxis Kochsalzlösung, so erhält man stets 2,1 bis 2,3 Volt. Es kommt das daher, daß bei Anwendung starker Ströme an der Kathode größere Mengen Natronlauge auftreten, so daß die Kette Pt | H^2 | NaOH | NaCl | Cl^2 | Pt vorhanden ist. Für diese gibt auch die Theorie tatsächlich 2,23 Volt, wenn die Natronlauge bezüglich der OH-Ionen normal ist[2]).

Die **technische Ausführung des Diaphragmenverfahrens** kann man sich in folgender Weise vorstellen (Fig. 234). In einen isoliert aufgestellten eisernen, viereckigen Kasten werden auf isolierenden Porzellanfüßen in gehörigen Abständen eine Anzahl von Wannen aus Zementmasse hineingestellt und zwischen je zwei derselben eine Eisenplatte eingehängt. Das ganze Metallmaterial — eiserner Kasten und Eisenplatten — bildet die Kathode. Die Zementwannen werden durch einen mit wenigstens drei Oeffnungen versehenen Deckel von Zement oder Steingut abgedichtet; durch die mittlere Oeffnung wird ein Kohleblock als Anode eingeführt; je eine Seitenöffnung erhält ein Rohr, von denen

[1]) S. a. F. Hurter u. B. Zahorski, Journ. Soc. chem. Ind. **16**, p. 96.
[2]) Lorenz, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, p. 247.

das eine unter dem Deckel abschließt und zur Ableitung des Chlors dient, während das andere fast bis zum Boden der Wanne reicht und zum Nachfüllen von festem Salz, das sich dann während des Prozesses

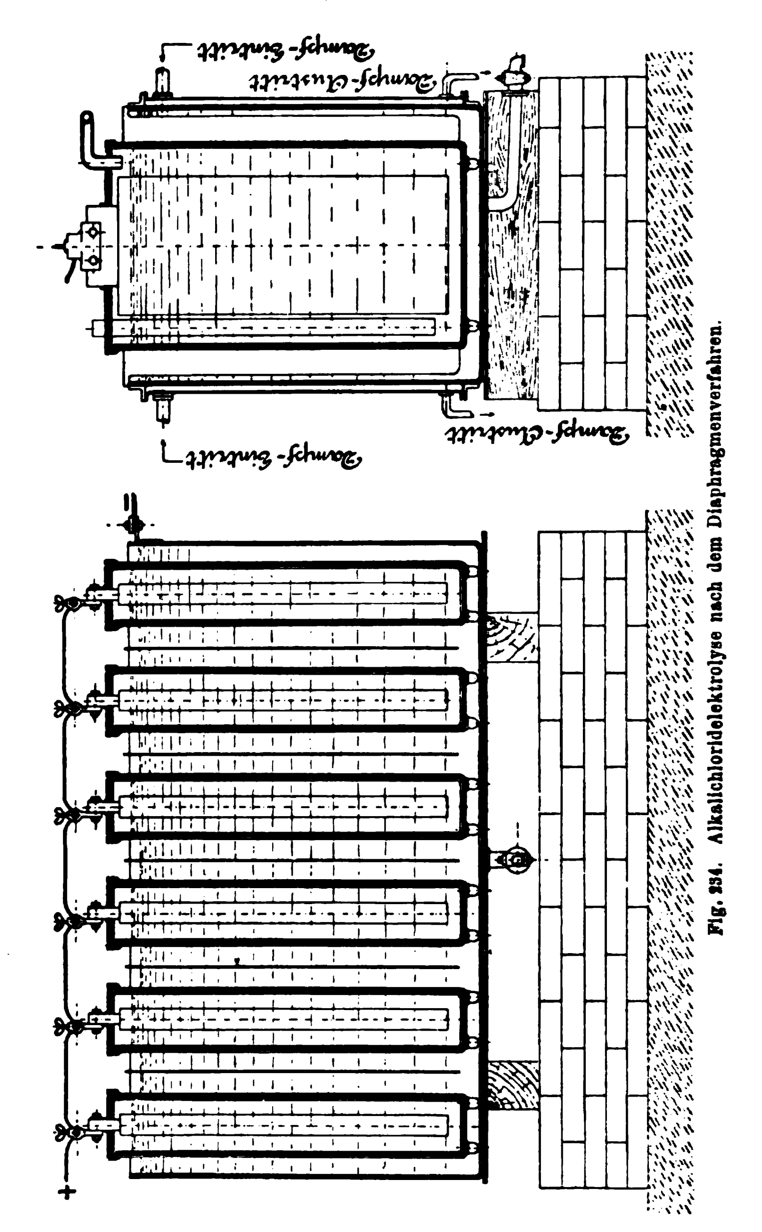


Fig. 234. Alkalichloridelektrolyse nach dem Diaphragmenverfahren.

allmählich löst, verwendet wird. Die Anodenkohlen sind in Parallelschaltung miteinander verbunden. Man elektrolysiert bei 80 bis 90° mit Stromdichten von 100 bis 200 A./qm; der Spannungsabfall zwischen den beiderseitigen Elektroden beträgt 3,5 bis 4 Volt.

Wie oben gezeigt, nimmt mit fortschreitender Elektrolyse die Stromausbeute mehr und mehr ab; das Alkalihydrat tritt in den Stromkreis und wird ebenfalls zerlegt, wobei der Effekt der der Wasserzersetzung ist. Sobald demnach die Stromausbeute unter einen gewissen Grenzwert sinkt oder, was dasselbe ist, der Prozentgehalt der Kathodenflüssigkeit an Alkalihydrat einen bestimmten Grenzwert übersteigt, muß aus ökonomischen Gründen die Elektrolyse unterbrochen werden. Die elektrolysierte Lauge wird dann abgezogen und eingedampft; das schwer lösliche Chlorid scheidet sich ab; in der konzentrierten Lauge von 50 % bleiben noch 0,55 % KCl bei 15 bis 20° gelöst. Dampft man nunmehr weiter ein, bis die Kristallisation des Kalihydrats beginnt und schleudert dieses bei Temperaturen zwischen 35 und 60° ab, so erhält man ein Produkt, das 70 % KOH und 0,073 % KCl oder auf 100 Teile KOH nur 0,104 Teile KCl enthält, indem nämlich eine beträchtliche Chlorkaliumausscheidung erst unter 35° stattfindet[1]). Die chemische Fabrik Griesheim-Elektron verwendet zu gleichem Zweck ein Osmoseverfahren[2]).

Erwähnt seien Versuchsergebnisse von Winteler[3]) mit einem Diaphragmenapparate von H. Wehrlin[4]). Als Diaphragmenmaterial bewährte sich hartgebrannte Berliner Porzellanmasse, die in Platten von 5 mm Wandstärke verwendet wurde, welche eine Wasseraufnahmefähigkeit von 15 bis 16 Gewichtsprozenten besaßen. Das entwickelte Gas bestand durchschnittlich aus 95,2 % Cl, 1,2 % CO^2, 3,4 % O, 0,05 % CO und 1,0 % nicht absorbierbarer Rest.

Stromausbeute 70 % und mehr.

Am Ende des Versuchs enthielt die Anodenflüssigkeit stets HCl; erhält man die Anodenflüssigkeit von Anfang an sauer, so wird hierdurch die Reinheit des entwickelten Cl und die Widerstandsfähigkeit der Kohle erhöht, die Ausbeute an KOH jedoch herabgedrückt. Erhält man die Lösung neutral, so gewinnt man mehr KOH, doch ist dem Cl dann mehr O beigemischt, und die Kohlen werden rascher zerstört.

Bei Anwendung von zwei Diaphragmen steigt die Stromausbeute auf über 90 %, doch macht die erhöhte Badspannung den Vorteil illusorisch.

Das Diaphragmenverfahren wird von der Gesellschaft Elektron in zwei Werken in Griesheim, auf den „Elektrochemischen Werken" in Bitterfeld in zwei Fabriken — alle vier zerlegen Chlorkalium — und in Rheinfelden (elektrolysiert Chlornatrium) angewendet. Ferner arbeiten nach demselben Verfahren die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., die Konsolidierten Alkaliwerke in Westeregeln, sowie mehrere ausländische Fabriken. Die deutsche Produktion beträgt jährlich etwa 50000 t Chlorkalk, wovon auf Griesheim-Elektrochemische Werke etwa 40000 t entfallen; daraus berechnet sich die Aetzalkaliproduktion (auf KOH bez.) auf rund 30000 t für Deutschland, auf 24000 t für „Elektron".

Nach F. Haber (l. c.) werden in Nordamerika die Diaphragmenprozesse in ausgedehntem Maße von den Zellulosefabriken angewendet, welche das Chlor in Kalktürme leiten und so eine Bleich-(Chlorkalk)-lösung herstellen. Die Kathodenlauge mit ihrem Natron-Chlornatriumgehalt wird entweder beseitigt oder von den Natronzellulose-

[1]) D.R.P. Nr. 117748 von 1900. Salzbergwerk Neustaßfurt.
[2]) D.R.P. Nr. 108500 u. Engl. Pat. Nr. 11650 von 1898.
[3]) Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 10 u. 49.
[4]) Daselbst 8, p. 450.

fabriken bis auf einen Gehalt von 600 g Aetznatron im Liter konzentriert; das ausgeschiedene Salz wird abgeschleudert und die Lauge in den Betrieb genommen.

In folgendem sind einige **Ausführungsformen des Diaphragmenverfahrens** kurz beschrieben.

Die Société Outhenin Chalandre Fils & Cie.[1]) in Chèvres bei Genf, sowie eine Fabrik in Montiers in Frankreich benutzen die in folgenden Figuren[2]) zum Ausdruck kommenden Apparate, von denen Fig. 235 einen in zwei verschiedenen Ebenen ausgeführten Vertikal-

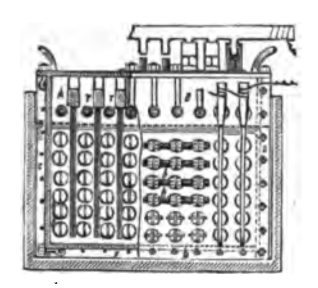


Fig. 235.

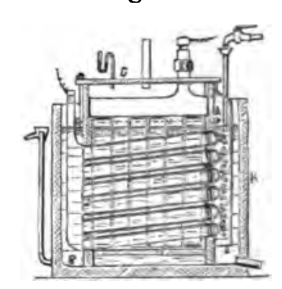


Fig. 236.

Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien der Soc. Outhenin Chalandre Fils & Cie.

längsschnitt, Fig. 236 einen Querschnitt, Fig. 237 und 238 Einzelanordnungen darstellen.

Als Zersetzungsgefäß dient ein dichter Bottich K, welcher etwas größer ist als der darin einzusetzende Anoden- und Kathodenbehälter. Der Anodenraum besteht aus zwei mit Oeffnungen versehenen Platten A und B; in Nuten dieser Platten sind die Seitenwandungen C und D und der Boden F eingelassen; ein Deckel G schließt den Anodenraum oben hermetisch. Je zwei der zahlreichen Oeffnungen in den Wandungen A und B liegen einander so gegenüber, daß ihre Verbindungsachsen eine schwache Neigung besitzen. In diese Oeffnungen werden röhrenförmige poröse Tuben als Diaphragmen eingelegt. Zwischen diesen Rohrreihen hängen die Anodenplatten aus Kohle. Die Kathoden sind Eisenbleche und in die Diaphragmenrohre eingefügt. Die Stromabführung von den Kathoden geschieht durch die Stäbe h, welche mit jenen und den Stromleitern verschoben werden. Die mit F bezeichneten Bolzen und Verschraubungen dienen zum Zusammenklammern der Wände des Anoden- und Kathodenbehälters.

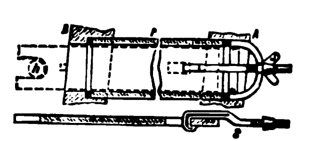


Fig. 237 und 238.
Zu den Apparaten von Chalandre Fils & Cie.

Die Stromzuführung zu den Anoden ergibt sich aus Fig. 235 und 236. Zu- und Ableitungsrohre für Gase und Flüssigkeiten vervollständigen den Apparat.

Das „Caustic Soda and Chlorine Syndicate" arbeitet in Snotland, Kent, nach dem Verfahren von Greenwood[3]).

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 15906 vom Jahre 1893.
[2]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 22.
[3]) Cross u. Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 400; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, p. 432.

Dasselbe ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung des Kathodenraums vom Anodenraum durch eine Anzahl V-förmiger, über- und ineinander nach Art der Jalousien angeordneter Porzellanplatten bewerkstelligt wird, deren Zwischenräume mit Asbest ausgefüllt sind. Die Kathoden bestehen aus Eisen; als Anoden dienen Graphitplatten, deren Verbindung mit der Stromleitung dadurch hergestellt wird, daß man den so erhaltenen und entsprechend zugeschnittenen Block im Innern aushöhlt und die Oeffnung nach dem Einführen der Leitungsdrähte mit Letternmetall ausgießt; sehr dauerhaft ist diese

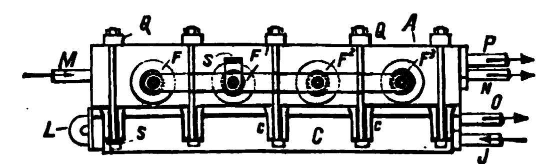


Fig. 239. Apparat von Hargreaves und Bird.

Art der Verbindung nicht, weil die Anodenflüssigkeit schon nach kurzer Zeit in das Innere der Kohle eindringt und dann das Metall angreift.

Die Bäder bilden rechtwinklige Gefäße von Schiefer oder von Eisen, in welche die Zellen eingesetzt sind; die zur Abdeckung der letzteren dienenden Zementplatten sind mit Oeffnungen versehen, welche zum Nachfüllen von Salz, zur Ableitung des Chlors etc. bestimmt sind.

Vor Beginn der Operation wird der Kathodenraum bis nahe zum Rande mit einer gesättigten Salzlösung angefüllt, während der Flüssig-

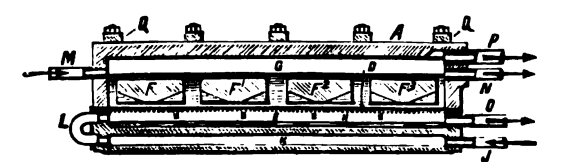


Fig. 240. Apparat von Hargreaves und Bird.

keitsspiegel im Anodenraume etwa 12 mm höher gehalten werden soll, um die Diffusion nach dieser Seite hin tunlichst zu verhindern.

Sobald die Salzlösung einen Gehalt von höchstens 10% Natronhydrat erreicht hat, wird sie der weiteren Stromwirkung entzogen. Das entstandene Natronhydrat wird durch Eindampfen der Lauge unter fortwährendem Aussoggen des sich bei steigender Konzentration zunächst abscheidenden Kochsalzes gewonnen; es gelingt auf diese Weise, das Kochsalz auf 1 bis 2% im fertigen Aetznatron herauszubringen.

Hargreaves und Bird[1]), deren Verfahren von der Electrolytic Alcali Co. in Middlewich (England) ausgeführt wird, zersetzen Alkalihaloidsalzlösungen in einem durch Diaphragma in zwei Zellen getrennten eisernen Behälter. Der Elektrolyt befindet sich tatsächlich nur im Anodenraume. An das Diaphragma, welches die Seitenwan-

[1]) D.R.P. Nr. 76047 vom 29. Sept. 1893.

dungen und den Boden dieses Raumes bildet, legt sich die aus Kupferdrahtgewebe bestehende Kathode unmittelbar an. Die das Diaphragma durchdringenden Teile des Elektrolyten und die an der Kathode abgeschiedenen Hydrate werden entweder nur durch Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser abgespült, oder können auch gleichzeitig durch feuchtes Kohlendioxyd karbonisiert werden.

Die Fig. 239 bis 242[1]) veranschaulichen den Apparat. AC ist eine zweiteilige Zelle; D das poröse Diaphragma; E die Kathode: F.

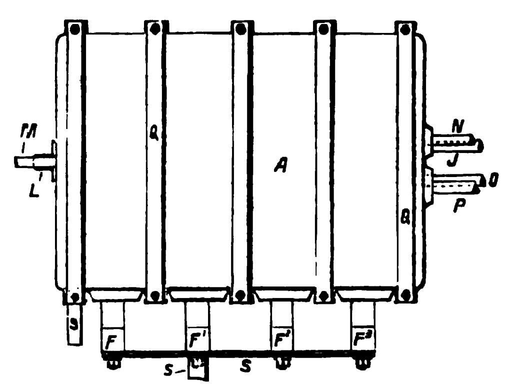


Fig. 241. Apparat von Hargreaves und Bird.

F^1, F^2, F^3 sind Kohleanoden; G bedeutet die Salzlösung; H den von Wasserdampf oder Wasserstaub bespülten Kathodenraum; I das Zuleitungsrohr für den Wasserdampf etc.; K einen vom Dampfe bestrichenen Raum zur Erwärmung der Laugen in H; L verbindet K mit H; O ist das Abflußrohr für die sich in H ansammelnden Laugen; M das Zuflußrohr; N ist ein Ueberlaufrohr für den Elektrolyten; P ist das Abzugsrohr für an der Anode auftretende Gase: Q sind Leisten; R Bolzen zum Zusammenhalten der Zellenteile, von denen A aus Steinzeug oder ähnlichem Materiale, C aus Gußeisen mit gabelnden Ansätzen c zum Festhalten der Bolzenknöpfe hergestellt ist; S endlich sind die Stromleitungen.

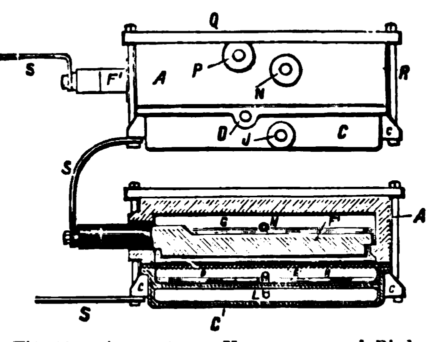


Fig. 242. Apparat von Hargreaves und Bird.

Wenn die Zelle senkrecht geteilt ist, läßt man das Diaphragma zweckmäßig von oben nach unten an Dicke zu- oder an Porosität abnehmen, damit die Durchlässigkeit im richtigen Verhältnisse zum hydrostatischen Drucke steht.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit seines Apparates benutzt Hargreaves[2]) eine Reihe geneigter, von der Wandplatte c bis zur Ka-

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1. p. 173; s. a. Engl. Pat. Nr. 18173.
[2]) D.R.P. Nr. 113055 von 1899.

thodenoberfläche d reichender Metallstreifen oder Platten b in der Kathodenkammer (Fig. 243). Durch diese wird die Kathode in dichter Berührung mit dem Diaphragma gehalten und der kondensierte Dampf gegen die Kathodenoberfläche derart gerichtet, daß das Kathodenprodukt vollständig und leicht von der Kathode entfernt wird. Die Metallstreifen werden an der Wandplatte durch Einbetten in Kitt oder Zement befestigt, wodurch zugleich Wärmeverlust aus der Zelle vermieden wird. An der unteren Kante i haben die schräg gerichteten Streifen oder Platten b Auszahnungen oder Oeffnungen, welche dem Dampf oder den Gasen freien Durchgang über die Oberfläche der Kathode ermöglichen.

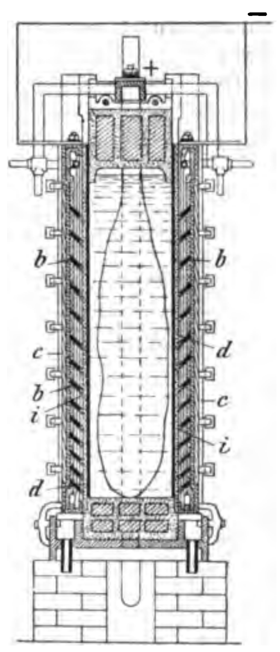


Fig. 243. Kathodenkammer nach Hargreaves.

Um die Berührung zwischen Kathode und Diaphragma vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkathode gewalzt werden, so daß die vorspringenden Drahtseile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden[1]).

Eine Diaphragmenelektrode (Fig. 244) für seine elektrolytischen Zellen stellt **J. Hargreaves** her[2]), indem ein Drahtgewebe oder eine perforierte Metallplatte a fest ausgestreckt und mit einer breiartigen, porösen oder schwammigen Substanz b, z. B. Ton, Papier, bedeckt wird, auf welcher eine dünne Lage aus hartem Material c, z. B. Portlandzement, und schließlich eine Deckschicht d aus weichem oder porösem Material, wie Asbest und Kalk, der durch Sättigung mit einer Natriumsilikatlösung gehärtet wird, angeordnet wird. Das so geschichtete Diaphragma ist auf der einen Seite dicht, auf der anderen porös. Wenn die Schicht b nachträglich entfernt wird, besitzt zwar das Diaphragma die äußeren Formen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Flüssigkeit (Elektrolyt) gefüllt ist. Es wird hierdurch genügend freier Durchgang für Wasser aus dem kondensierten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilauge benutzt wird. Wo dieser Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die Lauge infolge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet und die Kohlenanode zerstört. Die sich bildende Kohlensäure mischt sich mit dem Chlor. Das im Kathodenraum befindliche Alkali wird auch verschlechtert, weil das Salz, das vom Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Produkt weniger rein und in geringerer Ausbeute gewonnen wird.

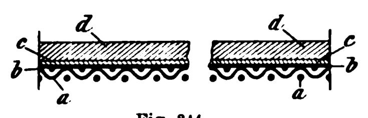


Fig. 244. Hargreaves Diaphragmenelektrode.

Einer eigentümlichen Zelle bedient sich Le Sueur, wie Fig. 245[3])

[1]) D.R.P. Nr. 109445 von 1899.
[2]) D.R.P. Nr. 111289 von 1899.
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 5, p. 293 (1898).

zeigt. Die äußere Wanne ist 152,5 cm breit, 274,5 cm lang und 45,8 cm hoch und besteht aus 6,3 mm starkem Stahlblech. Die eigentliche Anodenzelle ist ganz aus Fichtenholz, rotem Ziegelstein, Portlandzement, Sand und Schiefer gebaut. Diese Materialien sind so in der Zelle verteilt, daß diese möglichst widerstandsfähig ist; das Holz ist nur der schwach angreifenden Aetzlauge ausgesetzt. Die Anoden führen durch den Schieferdeckel der Zelle und sind leicht auswechselbar; sie bestehen aus Platiniridium und werden von Glasröhren gehalten. Jede Zelle hat 60 Anoden und arbeitet mit 800 bis 1000 A. und 6 Volt. Die Kathoden bestehen aus Eisen und sind in der aus der Figur ersichtlichen Weise geneigt angeordnet, um das Entweichen

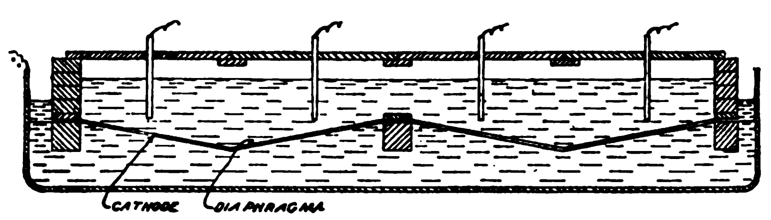


Fig. 245. Le Sueur-Zelle.

der Wasserstoffblasen zu erleichtern, in der Mitte des Bades liegen sie auf einem Balken auf. Direkt auf der Kathode liegt das Diaphragma auf und wird mit demselben durch eine Schieferplatte fest zusammengehalten. Die Stromausbeute ist 70 bis 80%. Nach Le Sueur wird in Berlin Falls, N. Y., gearbeitet.

Nach Carmichael[1]) wird in Cumberland Mills (Amerika) gearbeitet. Die nebenstehenden Abbildungen (Fig. 246 und 247) zeigen sein Zersetzungsgefäß. Dasselbe, von rechteckigem Grundrisse, besteht aus einem Doppelkasten, von welchem der obere mit U, der untere mit L

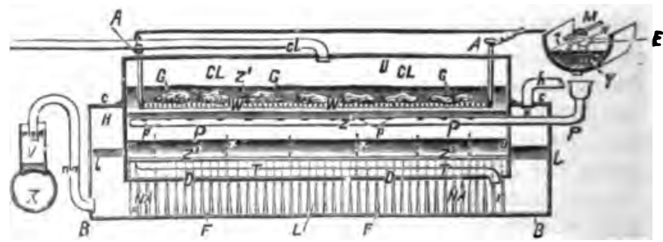


Fig. 246. Elektrolysierapparat von Carmichael.

bezeichnet ist. Beide Abteilungen sind durch ein muldenförmig nach der Mitte zu eingebogenes Diaphragma aus mit Zement oder ähnlichem hydraulischem Mörtel überzogenem Faserstoff oder Gewebe (Asbest) voneinander getrennt. Der obere Kasten, welcher aus Glas, Steinzeug, Schiefer etc. hergestellt ist, enthält die Anode, die in diesem Falle aus groben Stücken Retortengraphit besteht. Platindrähte W, welche die Graphitbrocken tragen und bei A an die Hauptleitung angeschlossen sind, versehen die Stromzuleitung. Der untere eiserne Kasten L und

[1]) U.S.A.P. Nr. 518710.

besonders dessen gewellter oder mit Ritzen F versehener Boden B dient als Kathode. Die Bodenritzen bilden das Lager für Diaphragma und Anodenkasten, welcher letztere außerdem noch seitlich durch die Stützen x in seiner Stellung gehalten wird. K ist eine Verbindungsschraube für die Stromleitung.

Der Anodenkasten U hängt vermittels eines Flansches in dem Deckel c des etwas weiteren Kathodenkastens L, so daß durch die Seitenwände u und l und den Deckel c während des Betriebes unten durch Flüssigkeit geschlossene Kammern H gebildet werden.

Als Elektrolyt dient eine starke Kochsalzlösung, welche bis zu einer Höhe von einigen Zentimetern über den Anoden im Apparate gehalten wird. Bei Beginn der Elektrolyse wird an der Anode Chlor

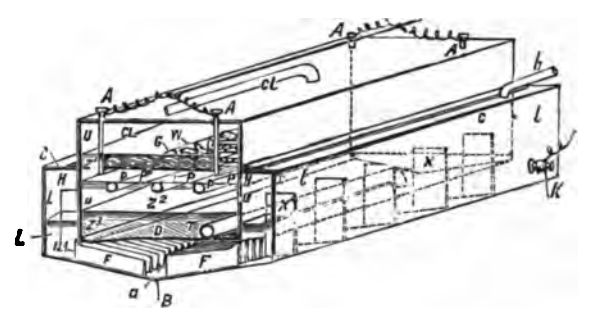


Fig. 247. Elektrolysierapparat von Carmichael.

entwickelt, welches sich in dem Raume CL des Kastens U sammelt und durch das Rohr cl abgeleitet wird. Ein Teil des Chlors bleibt stets in der Flüssigkeit gelöst. Im Kathodenraum L bildet sich Natriumhydroxyd und Wasserstoff, welcher letztere aus den Kammern H durch Rohrleitungen h abgeführt wird.

Mit der Anreicherung der Lösung im Kathodenraume an Aetznatron vermehrt sich auch die Neigung einer Diffusion dieses Hydrates durch das Diaphragma hindurch in den Anodenraum, während Chlor kaum in merklicher Weise nach unten zu gehen bestrebt ist. Nach kurzer Betriebsdauer werden sich daher mehrere in ihrer chemischen Zusammensetzung und Dichte voneinander verschiedene Schichten in der Flüssigkeit gebildet haben. Die oberste Schicht Z^1 unmittelbar über der Anode besteht aus einer mit Chlor gesättigten Salzlösung; es folgt die von Aetznatron noch freie Salzlösung der Zone Z^2; auf dieser die Schicht Z^3 mit einer durch diffundiertes Aetznatron verunreinigten Salzlösung. Unterhalb des Diaphragmas besteht die Schicht NA aus konzentrierter Aetznatronlösung. Diese Schichten sollen nun während der Arbeit nach Möglichkeit erhalten bleiben. Zu dem Zwecke wird durch das in die Zone Z^2 verlegte Rohr P mit Oeffnungen p in dem Maße, wie die Elektrolyse fortschreitet, Salzlösung zugeführt, welche ihrerseits durch das Gerinne Y zu der Apparatreihe gelangt. Durch ein an einer drehbaren Welle M befindliches Schöpfrohr N wird die erforderliche Menge Lösung durch das Trichterrohr E im Boden des Gerinnes dem Rohre P zugeführt. Die Flüssigkeitszonen Z^3 und NA sind durch ein Rohr T, welches durch das Dia-

phragma hindurchgeführt ist, miteinander verbunden. Das Diaphragma hat also wesentlich den Zweck, den Wasserstoff seitlich abzulenken; derselbe muß, damit die Flüssigkeit in U höher erhalten bleibt als in L, aus h unter einem gewissen Drucke entlassen werden. Aus na fließt die Aetznatronlauge ab, welche von jedem Apparate in einen Stutzen V der Rohrleitung X abgeführt wird.

Quecksilberverfahren. Im Jahre 1898 schlug Sinding Larsen[1]) vor, statt der bis dahin gebrauchten eisernen Kathoden solche von Quecksilber zu verwenden, eine Neuerung, welche dann von ihm und anderen vielfach zu Konstruktionen von Apparaten zur Elektrolyse von Chloralkalien benutzt worden ist. Besonders glücklich ist die Frage durch Castner[2]), Kellner[3]) und Solvay[4]) gelöst worden. Das Prinzip des Quecksilberverfahrens beruht darauf, daß das durch Elektrolyse aus Alkalichlorid abgeschiedene Metall von dem Kathodenquecksilber als Amalgam gelöst und so aus dem Bade entfernt wird. Das Amalgam, welches nur soviel Alkalimetall aufnehmen darf, daß es leichtflüssig bleibt — 1%iges Amalgam ist bereits butterförmig, 2%iges fest —, wird dann aus der Zelle entfernt und durch Wasser in Alkalihydrat und Quecksilber, das in den Betrieb zurückkehrt, zerlegt. Man arbeitet mit hoher Stromdichte — bis zu 5000 A./qm —, wodurch allein gute Ausbeuten erzielt werden[6]); Stromverluste sind größtenteils auf die depolarisierende Wirkung des Chlors auf das Amalgam zurückzuführen; durch Wasserzersetzung hervorgerufene Stromverluste sind von geringer Bedeutung[6]). Am anschaulichsten wird der Prozeß durch das Verfahren von Solvay & Co.[4]) erläutert.

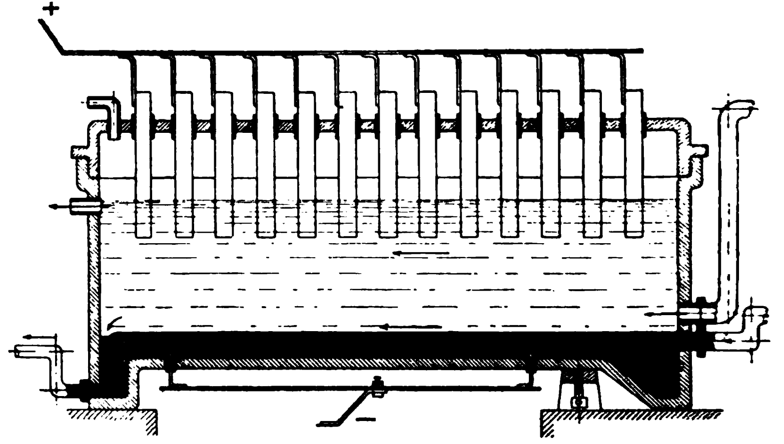


Fig. 248. Alkalichloridelektrolyse nach dem Quecksilberverfahren. (Apparat von Solvay & Co.)

Das zur Elektrolyse verwendete Bad ist in Fig. 248 im Längsschnitt schematisch dargestellt[5]). Dasselbe besteht aus Steinzeug

[1]) D.R.P. Nr. 78908 und 82254.
[2]) Engl. Pat. Nr. 16046; D.R.P. Nr. 77064 u. 88230.
[3]) D.R.P. Nr. 80212, 85360 u. 102774.
[4]) D.R.P. Nr. 104900.
[5]) Nach Häussermann, Dingl. polyt. Journ. **315**, Heft 30 (1900).
[6]) F. Glaser, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 552 (1902).

und ist derart eingerichtet, daß der Boden des Gefäßes auch dann mit Quecksilber bedeckt bleibt, wenn der Zufluß des Metalles zufällig unterbrochen wird. Das Quecksilber tritt an der einen Seite ein, das Amalgam tritt an der anderen Seite aus. Innerhalb des Bades ist ein Ueberlauf angeordnet, über welchen das spezifisch leichtere Amalgam hinwegfließt; um seine Bewegung zu unterstützen, wird die Salzlösung in derselben Richtung durch das Bad geführt. Die Kohleanoden sind gasdicht durch den Deckel geführt und außerhalb der Zelle metallisch leitend verbunden; ein unter dem Deckel mündendes Abführungsrohr leitet das Chlor ab.

Die Zersetzung des Amalgams bietet insofern Schwierigkeiten, als dieselbe durch kaltes Wasser zu langsam, durch heißes Wasser aber so stürmisch erfolgt, daß das Quecksilber teilweise zu einzelnen Partikelchen zerrissen wird, die sich nicht wieder miteinander vereinigen und so zu bedeutenden Quecksilberverlusten Anlaß geben.

Die Notwendigkeit, ebensoviel Amalgam in der Zeiteinheit zu zersetzen als neugebildet wird, hat zur Konstruktion von etwas geneigt

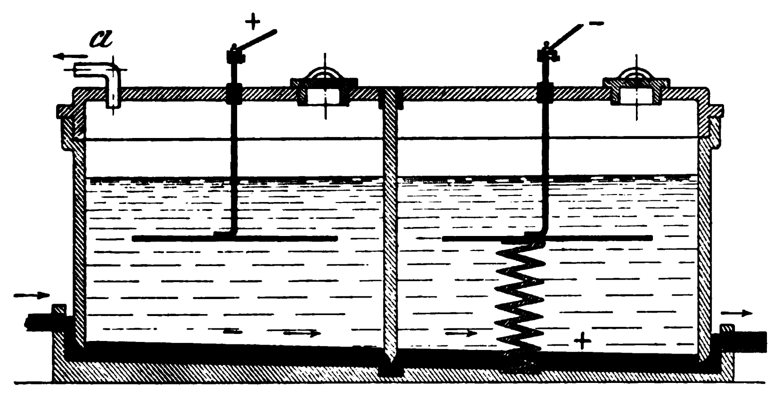


Fig. 249. Alkalichloridelektrolyse nach dem Quecksilberverfahren. (Bildungs- und Zersetzungszelle.)

aufgestellten zweizelligen Bädern mit Quecksilber bezw. Amalgam als Mittelleiter geführt (Fig. 249). Die eine Zelle enthält außer einer konzentrierten Salzlösung das als Kathode wirkende Quecksilber und eine mit dem positiven Pole der Stromquelle verbundene Kohleplatte; in der anderen Zelle spielt die mit Wasser bedeckte Amalgamschicht die Rolle der Anode gegen eine mit dem negativen Pol der Stromleitung verbundene Eisenplatte. Auf diese Weise geht das Alkali an der Anode ruhig in Lösung, da der Wasserstoff an der Eisenkathode zur Entwicklung gelangt. Das Quecksilber überzieht sich aber bei dieser Anordnung, weil zur Bindung allen Sauerstoffs nicht genügend Alkalimetall vorhanden ist, mit einer dünnen Oxydhaut, welche die Wiederverwendung desselben erschwert. Deshalb stellt man nach Kellners Vorschlag durch eine Eisenspirale in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein kurz geschlossenes Element Amalgam-Alkalilauge-Eisen her, welches zu wirken aufhört, sobald alles Alkalimetall gelöst ist. Das Quecksilber wird dann durch irgend welche mechanische Vorrichtungen in die erste Zelle zurückgebracht.

Nach Castner-Kellner arbeiten in England die Castner-Kellner-Co. in Weston Point und in Amerika die Castner Electrolytic Alkali-Co. in Niagara Falls. Die elektrolytische Zelle ist ein aus Schieferplatten hergestellter Kasten, der durch zwei Längswandungen in drei Abteilungen geteilt ist, die durch schmale, den Boden entlang gehende Oeffnungen in den Zwischenwänden miteinander in Verbindung stehen. Der Boden der Wanne ist mit Quecksilber bedeckt, wodurch die Zellen hydraulisch gegeneinander abgeschlossen werden. Die beiden äußeren so gebildeten Zellen werden kontinuierlich von 60° warmer Kochsalzlösung durchflossen, in welche Graphitanoden durch einen Deckel eingeführt sind, während die innere Zelle mit reinem Wasser beschickt wird, in welches eine Eisenplatte als Kathode hineinreicht. Der Strom tritt bei den Kohleanoden ein, zersetzt die Kochsalzlösung, setzt das Natrium am Quecksilber ab und tritt durch den Kathodenraum zur Eisenkathode. Das in den äußeren Zellen gebildete Amalgam wird in die mittlere Zelle transportiert und in dieser, wie bei dem Solvay-Verfahren beschrieben, nach Kellner (Kurzschluß) zersetzt, worauf das Quecksilber wieder in die äußeren Zellen gelangt[1].

Diese Zirkulation des Amalgams bezw. Quecksilbers zwischen den einzelnen Zellabteilungen wird dadurch erreicht, daß man die elektrolytische Zelle Kippbewegungen machen läßt. Zu diesem Zwecke ruht (Fig. 250) das hintere Zellenende auf einstellbaren Gelenkspitzen oder Schneiden B, das vordere Ende dagegen auf Exzentern F; durch die Rotation dieser letzteren wird die Zelle abwechselnd gehoben und gesenkt, und das Amalgam bezw. Quecksilber von der einen Abteilung nach der anderen unter der diese trennenden Scheidewand hinwegbewegt. Bei einer Quecksilberhöhe von 3 mm auf dem Boden der Gefäße soll das auf den Exzentern lagernde Apparatende um 3 mm über und 3 mm unter die wagerechte Lage geschaukelt werden. Es findet eine derartige Regelung der Geschwindigkeit der umlaufenden Exzenter statt, daß Zeit verbleibt, während deren das Amalgam bezw. Quecksilber in das Niveau gelangen kann.

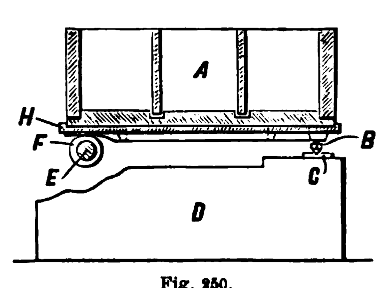


Fig. 250.
Schema zu Castners Elektrolysierapparat.

Die Aetznatronlösung bleibt so lange in der mittleren Zelle, bis sie ca. 25% NaOH enthält; dann wird sie abgezogen und in eisernen Pfannen eingedampft. Jede Zelle empfängt 630 A. und verbraucht 4,3 Volt; die Stromdichte beträgt 110 A. pro Quadratfuß (amerik.: 1 Fuß = 0,3048 m) Quecksilber. Die Stromausbeute beträgt ca. 90%. Das Chlor besitzt eine Reinheit von 95 bis 97%. Auf diese Weise werden in Niagara Falls in einer Anlage, die eine Kapazität von 6000 PS besitzt, täglich 50 Tonnen Salz auf 36 Tonnen Aetznatron mit 97 bis 99% und 90 Tonnen Chlorkalk (36% Cl) verarbeitet.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 16046; Chem. Zeitschr. 2, p. 73; Elektrochem. Industry 1. p. 14; D.R.P. Nr. 77064; Castner, U.S.A.P. Nr. 528322 von 1894; Max Mauran. U.S.A.P. Nr. 674927, 674930 bis 674934.

In Sault Ste. Marie in Ontario (Kanada) arbeitet die Canadian Electrochemical Company Lim. nach B. E. F. Rhodin in folgender Weise[1]:

Die aus glasiertem Steingut hergestellte elektrolytische Zelle hat die Form einer umgestülpten runden Schachtel, aus welcher eine Anzahl triangulärer Segmente ausgeschnitten sind. Ihr Aussehen läßt sich mit dem eines Wagenrades vergleichen, dessen Speichen dieselben Dimensionen haben wie die Zwischenräume zwischen den Speichen. Zwischen den oberen Rändern dieser Zwischenräume werden die Anoden eingesetzt. Sie bestehen aus Blöcken von graphitisch gemachter Kohle, in welche graphitische Kohlestangen mittels Gewinden eingeschraubt sind, und die beliebig weit nach unten eingestellt werden können. Sind die Anoden eingefügt, so wird die Decke der Zelle durch einen besonderen Zement fest verschlossen. Vermittels eines gleichfalls aus



Fig. 251. Alkalichloridelektrolyse nach Rhodin.

glasiertem Steingut hergestellten Rohres ist die Zelle in einer gußeisernen runden flachen Wanne eingehängt. Der Durchmesser der Zelle beträgt 0,915 m, derjenige der Wanne 1,52 m, so daß der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden einen Durchmesser von 0,305 m hat. Das Rohr, an welchem die Zelle hängt, und damit auch die Zelle selbst lassen sich in rotierende Bewegung versetzen. Die Kohleanoden sind unmittelbar unter dem Lager, in welchem das Rohr rotiert, mit einem Metallring verbunden, welcher seinerseits mit dem positiven Pol eines Dynamos in Verbindung steht, während die die Zelle umschließende gußeiserne Wanne an den negativen Pol des Dynamos angeschlossen ist. Der Boden der Wanne wird mit einer Schicht Quecksilber als Kathode angefüllt, hoch genug, um den unteren Rand der Zelle zu bedecken und auf diese Weise den äußeren ringförmigen Raum von dem Zellraum vollständig abzuschließen. Der

[1]) Pietrusky, Chem. Zeitschr. 1, p. 595 (1902) nach einem Vortrage von Rhodin in der kanadischen Sektion der Society of chem. Ind. 6. März 1902.

Zellraum wird hierauf mit Salzlösung, der äußere Wannenraum mit Wasser gefüllt.

Das Verfahren geht nun in folgender Weise vor sich. Sobald der Strom angedreht und die Zelle in rotierende Bewegung gesetzt ist, entweicht das bei der Zersetzung der Salzlösung freiwerdende Chlorgas durch das Rohr, an welchem die Zelle hängt. Das Natrium verbindet sich mit dem Quecksilber zum Amalgam. Infolge der rotierenden Bewegung der Zelle wird auch das Quecksilber in Bewegung gesetzt und durch die in dasselbe hineinreichenden Flanschen der Zelle nach der Peripherie der äußeren Wanne zu gedrängt. Beschleunigt wird diese Bewegung durch eine Anzahl an dem Boden der Wanne angebrachter Rippen. Auf diese Weise wird auch das Quecksilberamalgam in den äußeren Raum geführt und steigt hier vermöge seiner geringeren Schwere an die Oberfläche der Quecksilberschicht. Es bildet sich aus Amalgam, Eisen (die Wandung der äußeren Wanne) und Natronlauge ein Element, unter dessen Wirkung das Natrium herausgelöst wird. Das Quecksilber wird dann wieder in den inneren Bildungsraum gespült. Die Natronlösung wird, nachdem sie eine gewisse Stärke erlangt hat, abgezogen. Die kontinuierliche Zufuhr der Salzlösung geschieht so, daß man oberhalb des Spiegels des in der Zelle befindlichen Elektrolyten ein Gefäß angebracht hat, welches die zuströmende Salzlösung aufnimmt, und aus welchem eine Anzahl in den unteren Teil der Zelle herabreichende Rohre die Lösung der Zersetzungszone zuführen. Sobald der Elektrolyt schwächer wird, steigt er nach oben und fließt durch ein unterhalb des eben erwähnten Gefäßes angebrachtes Rohr ab.

Alle 4 bis 6 Wochen wird der Elektrolyt ganz erneuert; der in dieser Zeit verursachte Quecksilberverlust beträgt ca. $9^1/_2$ kg. Jede Zelle verbraucht 800 bis 1000 A.; die erforderliche Spannung beträgt 5 Volt. Die elektrolytischen Anlagen bestehen in 120 Zellen. Im ersten Geschäftsjahr — 1901 — ist nur ein Teil derselben in Betrieb genommen worden, die tägliche Produktion stellte sich auf 4430 kg Chlorkalk (mit 37 bis 38% Cl) und 2032 kg Aetznatron (mit 74 bis 76% NaOH). Das Werk ist eingerichtet auf eine tägliche Produktion von 9250 kg Chlorkalk und 4320 kg Natron.

Nach Tomlinson Wright ist es eine Verbesserung des Rhodinschen Apparats, wenn die Bodenrippen von der radialen Richtung im Sinne der Drehrichtung des Gefäßes etwas abweichen; die Durchmischung von Amalgam und Quecksilber soll dann besser erfolgen[1].

Um zu zeigen, daß Quecksilberkathoden bei hohen Stromdichten in Alkalilösungen Amalgam bilden, hat W. Nernst[2]) einen einfachen, kontinuierlichen **Apparat für die Vorlesung** konstruiert. Als Kathode dient ein Quecksilberstrahl, als Anode ein spiralig gewundener Platindraht, als Elektrolyt konzentriertes KOH, NaOH, KCl, NaCl etc. (Fig. 252). Um das gebildete Amalgam vor dem Angriff des Wassers zu schützen, dient eine Schicht einer indifferenten, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit von hinreichend großer Dichte (Schwefelkohlen-

---

[1]) D.R.P. Nr. 108127.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 309 (1896/97); A. Arlt, Engl. Pat. Nr. 15129.

stoff oder Chloroform). Das austretende Quecksilber gibt bei 4 bis 8 V. bereits nach dem ersten Durchgießen mit Wasser eine stürmische Wasserstoffentwicklung. Bei mehrfacher Wiederholung des Durchgießens läßt sich die Konzentration des Amalgams mehr und mehr steigern.

Die Schwierigkeiten, welche die Lösung der Diaphragmenfrage mit sich brachte, die Anlagekosten für das Quecksilber und die mancherlei mit dem letzteren Verfahren verbundenen Komplikationen haben wiederholt zu Versuchen geführt, Diaphragma sowohl wie Quecksilber zu umgehen, und diese Versuche haben tatsächlich Erfolg gehabt.

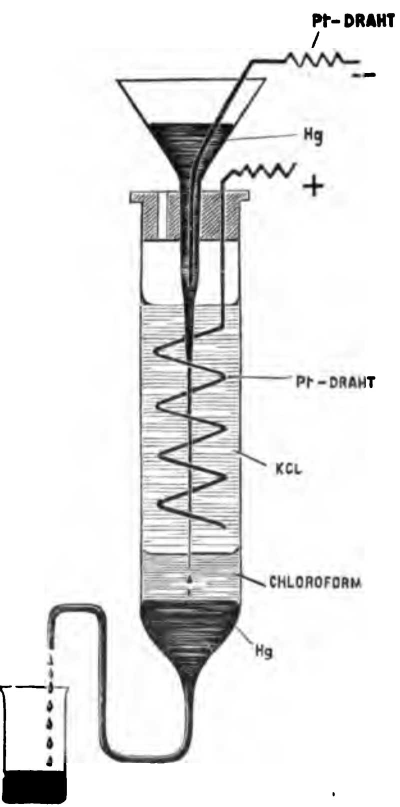


Fig. 252. Demonstration der Amalgambildung nach W. Nernst.

W. Bein[1]) beobachtete, daß die bei Elektrolyse einer Salzlösung entstehenden Zersetzungsprodukte bei Ausschluß von Diaphragmen, solange der Strom hindurchgeht, in der Nähe der Elektroden bleiben, wofern man durch passende Anordnung der letzteren dafür Sorge trägt, daß nicht etwa durch das größere oder kleinere spezifische Gewicht der entstehenden Verbindung und durch das damit verbundene Herabsinken oder Hinaufsteigen derselben, durch aufsteigende Gasblasen, durch starke örtliche Temperaturerhöhungen u. s. w. Wirbelströmungen in der Lösung hervorgerufen werden; die so angehäuften Zersetzungsprodukte sind durch eine aus der unveränderten Flüssigkeit bestehende Schicht getrennt. Bein hat nun beobachtet, daß während des Stromdurchganges keine praktisch merkliche Mischung der Zersetzungsprodukte mit der scharf hervortretenden trennenden Schicht stattfindet, und daß dasselbe noch selbst bei geringen mechanischen Störungen zu beobachten ist. In dem Maße, als die Elektrolyse fortgesetzt wird, wird auch die Trennungsschicht schmaler, trotzdem tritt eine Vermischung aber nicht ein. Wird nun die Elektrolyse nur bis zu dem Zeitpunkt fortgesetzt, in welchem die scharfe Trennungs- bezw. Grenzschicht, die durch Indikatoren äußerlich bemerkbar gemacht werden kann, eben verschwinden will, und in diesem Augenblicke der zur Elektrolyse benutzte Apparat durch eine undurchlässige, in die Flüssigkeit einzusetzende Wand an der Stelle der neutralen Zwischenschicht in zwei voneinander vollständig ge-

[1]) D.R.P. Nr. 84547.

trennte Teile geschieden, so erhält man die Zersetzungsprodukte in technisch reinem Zustande. Für die Elektrolyse von Chloralkali, bei der Chlor gasförmig entweicht und aufwärts strebt, Alkalilauge durch ihr spezifisches Gewicht nach unten sinkt, treten die Verhältnisse gemäß dem Schema in Fig. 253 ein.

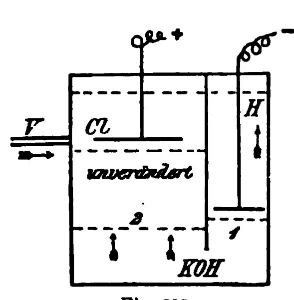


Fig. 253. Elektrolyse nach Bein.

Die gebildete Kalilauge steigt allmählich von 1 nach 2 auf. Die Grenzschicht wird gebildet durch eine allmählich in 2 nach oben steigende Schicht unzersetzten Salzes, welche, sobald sie in die Nähe der Elektrode kommt, wo eine Störung stattfinden würde, durch Einschieben eines seitlich angebrachten Verschlußstückes V von der Lauge getrennt wird.

Diesen Gedanken finden wir in dem **Glockenverfahren** des Oesterreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig a. d. E. in vortrefflicher Weise durchgearbeitet[1]). Die Fig. 254[2]) gibt ein Bild von der Badkonstruktion. Die aus Kohlenstäben zusammengesetzte Anode befindet sich innerhalb einer Glocke aus Stein-

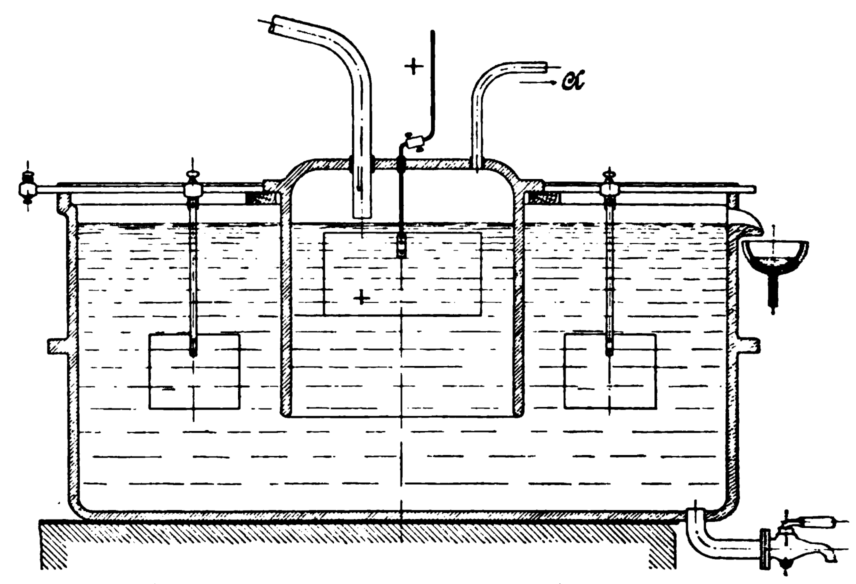


Fig. 254. Alkalichloridelektrolyse nach dem Glockenverfahren.

zeug, deren untere Kante in ziemlicher Tiefe unter der Anode liegt. Auf beiden Seiten der Glocke ist je eine als Kathode wirkende Eisenplatte angebracht, welche mit der anderen außerhalb des Bades durch einen Kupferstab verbunden ist. In dem zwischen der Glockenkante und dem unteren Ende der Anode befindlichen Raum, welcher für den

[1]) Engl. Pat. Nr. 16129.
[2]) Häussermann, Dingl. polyt. Journ. 315, Heft 30 (1900).

Erfolg des Verfahrens von größter Bedeutung ist, bildet sich während der Elektrolyse eine Flüssigkeitsschicht in der Weise, daß die Anodenflüssigkeit über die Kathodenflüssigkeit zu liegen kommt. Letztere nimmt von oben nach unten an Stärke zu und erreicht ein Maximum an der Glockenöffnung und im übrigen Kathodenraum außerhalb der Glocke. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse nähert sich die trennende Schicht, die sowohl chlor- wie alkalifrei ist, allmählich der Anode. Um die hierdurch auftretenden Störungen zu vermeiden, wird kontinuierlich oder in kurzen Zwischenräumen konzentrierte Salzlösung durch ein mit der Glocke verbundenes Rohr zugeführt. Die Menge der zuzuführenden Salzlösung richtet sich nach der Geschwindigkeit der aufwärts strebenden Salzlösung, welche ihrerseits von der jeweiligen Stromstärke abhängig ist. Hält man die Lage der mittleren trennenden Schicht unverändert, so fließt auch die Alkalilösung durch einen Ueberlauf aus dem Bade mit derselben Geschwindigkeit ab, mit der die Salzlösung in den Anodenraum eintritt.

Nach dem D.R.P. Nr. 141187 vom 17. Januar 1900 derselben Firma wird die Anodenkohle, die unter Umständen auch mit Durchbrechungen versehen sein kann, so dimensioniert, daß sie den Horizontalquerschnitt der Glocke so vollständig ausfüllt, daß die Verbindung zwischen dem Glockenraum oberhalb der Anode und denjenigen unterhalb derselben nur durch enge Spalten vermittelt wird. Durch diese sinkt die frische Salzlösung nach unten und steigen die Chlorblasen nach oben, wobei die letzteren eine Durchmischung der zersetzten und der frischen Salzlösung bewirken.

Zu einem ganz ähnlichen Glockenapparate hat W. Bein seine oben gekennzeichnete Konstruktion ausgearbeitet; nach D.R.P. Nr. 142245 vom 13. Dezember 1898 läßt er die an der Kathode entstehende Schicht von konzentrierter Lauge an mehreren an dem Apparat symmetrisch verteilten Abflußöffnungen ab, um eine unregelmäßige Ausbreitung nach dem Anodenraum zu verhindern. Hierbei wird zweckmäßig die Abflußgeschwindigkeit gleich der Ionengeschwindigkeit gewählt, so daß die Schicht konzentrierter Lauge sich nicht nach der Anode ausbreitet. Zur Neutralisation der in der Zwischenschicht auftretenden Hydroxylionen (s. „Theorie des Glockenverfahrens") setzt Bein dem Elektrolyten Salzsäure zu. Ueberschüssiger frischer Elektrolyt fließt durch einen das Niveau regelnden Ueberlauf auf; ebenso verläßt die Kathodenlauge dauernd mit gleicher Geschwindigkeit den Apparat mittels einer Vorrichtung, die so eingeteilt ist, daß die Grenze der konzentrierten Lauge gegen die Zwischenschicht an der gleichen Stelle verbleibt.

Die Aussiger Fabrik hat bei einem Aufwand von 600 PS = 350 Kilowatt am Schaltbrett durchschnittlich in 24 Stunden 3000 kg Kalihydrat, entsprechend 3333 kg 90%iger Handelsware, oder 2200 kg Natronhydrat, entsprechend 2300 kg Handelsware von 96% neben 2000 kg Chlor, entsprechend 5400 kg Chlorkalk (mit 35 bis 36% bleichendem Cl) hergestellt. Die Stromausbeute war 85 bis 90% der Theorie.

Im Jahre 1901 waren bereits 24000 Glocken im Betriebe[1]), doch läßt trotzdem das Verfahren auch heute noch nicht eine endgültige Beurteilung zu.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 924.

Theorie des Glockenverfahrens. Sehr interessant sind die Versuche von G. Adolph[1]) zur Aufklärung der guten Arbeit, die das Glockenverfahren leistet. Es wurde zunächst mit Benutzung einer hohen Anodenglocke und einer Platinanode gearbeitet. Wie zu erwarten war, entstand zuerst im Kathodenraum Alkalihydrat in theoretischer Ausbeute, und nahezu völlig reines Chlor entwich aus der Anodenzelle. Allmählich aber drangen die den Stromtransport so leicht besorgenden Hydroxylionen vom Kathodenraum nach dem Anodenraum vor und erreichten die chlorhaltige Anodenlösung schon, als die Kathodenlauge erst 0,5fach normal alkalisch war, d. h. 28 g KOH im Liter enthielt. Von nun an nahm die Stromausbeute an Alkali und Chlor bald ab, indem ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Diaphragmaprozeß eintraten.

Eine überraschende Umgestaltung erfuhren aber die Verhältnisse, als die Platinanode durch eine solche aus Kohle ersetzt wurde. Brachte man jetzt in der Kathodenlauge die Alkalikonzentration auf den Betrag, bei welchem vorher die Stromausbeute noch 100% betrug, so erhielt man nicht mehr voll die theoretische Ausbeute, ohne daß aber auch ein durch das Auftreten von unterchloriger Säure sicher erkennbares, die Verluste bedingendes Eindringen von Hydroxylionen in die Anodenlauge stattfand. Ein solches trat nun aber auch noch nicht ein, als im Kathodenraum die Alkalikonzentration immer weiter, schließlich auf den Wert einer zweifach normalen Kalilauge, gesteigert wurde. Vielmehr bildete sich eine bei Oeffnen des Stromes deutlich sichtbare, die Kathoden- und Anodenlauge scharf trennende Grenzfläche in der Glocke heraus, oberhalb der kein von eingedrungenem Hydroxyl herrührender Hypochloritsauerstoff nachweisbar war. Diese Grenzfläche bewegte sich mit steigender kathodischer Alkalität nur ganz langsam auf die Anode zu.

Die Erklärung für diese Erscheinung brachte die Untersuchung der aus der Anodenglocke entweichenden Gase. Diese waren schon sehr bald nach Stromschluß nicht mehr wie an Platin nahezu chemisch reines Chlor, sondern enthielten mit der Zeit wachsende Mengen von Sauerstoff und Kohlensäure, welche ihre Entstehung einer Entladung von Hydroxylionen des Wassers in der an Chlorid verarmten, die Poren der Kohle erfüllenden Lauge verdankten. Wenn aber aus dem Wasser OH-Ionen entladen werden, bleiben H-Ionen zurück. Diese befinden sich neben Cl-Ionen in der Lösung, d. h. dieselbe wird sauer durch freie Salzsäure. Da aber die Wasserstoffionen, wie wir es nach ihrer Wanderungsgeschwindigkeit wissen, außerordentlich beweglich sind, so wird schon eine kleine, neben Chlorkalium vorhandene Salzsäuremenge verhältnismäßig sehr stark am Stromtransport teilnehmen und Wasserstoffionen nach dem Kathodenraum hin entsenden. Diese begegnen dem Vortrab der von dort kommenden Hydroxylionen und fangen diese gewissermaßen ab, indem sie mit ihnen Wasser bilden, sich gegenseitig neutralisierend. So kommt die neutrale Grenzfläche zu stande, und so kommt es auch, daß etwa in dem Maße, wie an der Kohle Sauerstoff entladen wird und in irgend einer Gestalt, sei es als freier Sauerstoff, als Kohlensäure, oder als Chloratsauerstoff in der Lösung

[1]) G. Adolph, daselbst 7, p. 581 (1901); s. a. F. Förster, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, p. 651.

auftritt, auch die Alkaliausbeute eine Einbuße erleidet. Da mit fortschreitender Elektrolyse das Alkalichlorid im Anodenraum verbraucht wird, dementsprechend die Sauerstoffentwicklung an der Kohle und damit ihre Zerstörung und die Verunreinigung des Chlors ebenso wie die Badspannung wachsen, tut man gut, eine konstante Chloridkonzentration im Anodenraum aufrecht zu erhalten durch kontinuierlichen Zufluß der Chloridlösung. Dafür wird man in gleichem Maße aus dem Kathodenraum Lauge von gewünschter Alkalität abfließen lassen. Hierdurch und durch die angewandte Stromstärke, sowie durch die zu erzielende Ausbeute ist die Geschwindigkeit der Laugenbewegung gegeben; sie ist verhältnismäßig langsam und stört das Zustandekommen der neutralen Trennungsfläche nicht im geringsten.

Von den drei im vorstehenden beschriebenen Verfahren macht das Glockenverfahren den einfachsten und darum bestechendsten Eindruck, obgleich es nur niedrige Stromdichten anzuwenden gestattet; doch erscheint es noch verfrüht, ein definitives Urteil über dasselbe abzugeben. Das Quecksilberverfahren liefert die höchsten (90%) Stromausbeuten und dazu chlorfreie und konzentrierte Alkalilauge; indessen wird es kostspielig durch die Festlegung bedeutender Kapitalien in Metall, die sich nicht nur auf das Quecksilber, sondern häufig auch auf Platin bezw. Platin-Iridium, das als Anodenmaterial mehr und mehr herangezogen wird, beziehen; auch die unvermeidlichen Metallverluste und gewisse Umständlichkeiten im Betriebe sind nicht außer acht zu lassen. So kommt es, daß unter sonst gleichen Umständen, wie sie durch örtliche Lage der Fabrik, Verwendung von Wasser- oder Dampfkraft etc. bedingt sind, das Diaphragmenverfahren finanziell bis jetzt entschieden am erfolgreichsten arbeitet.

Für den praktischen Gebrauch seien noch die folgenden Tabellen von Winteler[1]) wiedergegeben.

I. Löslichkeitstabelle für wäßrige Chlorkaliumlösung in Aetzkali bei 20° C.

1 l enthält Gramm KOH	1 l enthält Gramm KCl	Volumgewicht	Grad Beaumé	1 l enthält Gramm KOH	1 l enthält Gramm KCl	Volumgewicht	Grad Beaumé
10	293	1,185	22,5	160	171	1,225	26,5
20	285	1,185	22,5	170	165	1,230	27,0
30	276	1,190	23,0	180	159	1,235	27,5
40	265	1,192	23,0	190	153	1,240	28,0
50	255	1,195	23,5	200	148	1,245	28,5
60	245	1,200	24,0	210	142	1,250	29,0
70	236	1,200	24,0	220	137	1,255	29,5
80	226	1,205	24,5	230	133	1,260	30,0
90	219	1,205	24,5	240	128	1,265	30,5
100	211	1,210	25,0	250	124	1,270	30,8
110	205	1,210	25,0	260	120	1,275	31,3
120	199	1,215	25,5	270	115	1,280	31,7
130	192	1,215	25,5	280	112	1,285	32,0
140	185	1,220	26,0	290	108	1,290	32,5
150	178	1,225	26,5	300	104	1,295	33,0

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, p. 360 (1900).

1 l enthält Gramm KOH	1 l enthält Gramm KCl	Volumgewicht	Grad Beaumé	1 l enthält Gramm KOH	1 l enthält Gramm KCl	Volumgewicht	Grad Beaumé
310	100	1,300	33,5	590	23	1,445	44,3
320	96	1,305	34,0	600	22	1,450	44,6
330	93	1,310	34,2	610	21	1,455	45,0
340	89	1,315	34,6	620	20	1,460	45,5
350	85	1,320	35,0	630	18	1,465	45,9
360	81	1,325	35,5	640	17	1,470	46,2
370	78	1,330	36,0	650	16	1,475	46,5
380	74	1,335	36,3	660	15	1,480	46,8
390	71	1,340	36,7	670	15	1,485	47,0
400	68	1,345	37,1	680	15	1,490	47,5
410	64	1,350	37,5	690	15	1,495	47,9
420	61	1,355	38,0	700	14	1,500	48,2
430	58	1,360	38,5	710	14	1,505	48,5
440	55	1,365	38,9	720	13	1,510	48,8
450	53	1,370	39,2	730	13	1,515	49,1
460	50	1,375	39,5	740	13	1,520	49,5
470	47	1,380	40,0	750	13	1,525	49,7
480	44	1,385	40,2	760	12	1,530	50,0
490	42	1,390	40,6	770	12	1,535	50,3
500	40	1,397	41,0	780	12	1,540	50,6
510	38	1,405	41,5	790	11	1,545	51,0
520	35	1,410	42,0	800	11	1,550	51,3
530	33	1,415	42,3	810	10	1,560	51,5
540	31	1,420	42,6	820	10	1,565	51,8
550	29	1,425	43,0	830	9	1,570	52,2*)
560	27	1,430	43,5	840	9	1,575	52,6*)
570	25	1,435	43,7	850	9	1,580	53,0*)
580	24	1,440	44,0	—	—	—	—

*) Lösung erstarrt bei Berührung.

II. Löslichkeitstabelle für Chlornatrium in Aetznatron bei 20° C.

1 l enthält Gramm NaOH	1 l enthält Gramm NaCl	Volumgewicht	Grad Beaumé	1 l enthält Gramm NaOH	1 l enthält Gramm NaCl	Volumgewicht	Grad Beaumé
10	308	1,200	23,5	190	181	1,285	32,0
20	308	1,210	24,0	200	173	1,290	32,4
30	306	1,215	25,5	210	165	1,295	32,8
40	302	1,225	26,4	220	159	1,295	32,8
50	297	1,230	26,9	230	152	1,300	33,3
60	286	1,235	27,4	240	146	1,303	33,5
70	277	1,240	27,9	250	139	1,305	33,7
80	269	1,245	28,4	260	134	1,310	34,2
90	261	1,250	28,8	270	129	1,315	34,6
100	253	1,250	28,8	280	124	1,320	35,0
110	244	1,252	29,0	290	118	1,325	35,4
120	236	1,252	29,0	300	112	1,330	35,8
130	229	1,260	29,7	310	107	1,333	36,0
140	221	1,265	30,2	320	101	1,335	36,2
150	213	1,270	30,6	330	96	1,340	36,6
160	205	1,275	31,1	340	90	1,345	37,0
170	197	1,275	31,1	350	85	1,350	37,4
180	189	1,280	31,5	360	80	1,355	37,8

1 l enthält Gramm NaOH	1 l enthält Gramm NaCl	Volumgewicht	Grad Beaumé	1 l enthält Gramm NaOH	1 l enthält Gramm NaCl	Volumgewicht	Grad Beaumé
370	76	1,360	38,2	510	28	1,430	43,5
380	71	1,365	38,6	520	27	1,435	43,7
390	66	1,370	39,0	530	27	1,440	44,0
400	61	1,375	39,4	540	26	1,445	44,3
410	56	1,380	40,0	550	26	1,450	44,6
420	52	1,385	40,2	560	25	1,450	44,6
430	48	1,390	40,6	570	24	1,455	45,0
440	45	1,395	41,0	580	23	1,460	45,5
450	42	1,400	41,5	590	23	1,465	45,9
460	39	1,405	41,9	600	22	1,470	46,2
470	37	1,410	42,0	610	21	1,475	46,5
480	34	1,415	42,3	620	20	1,480	46,8
490	32	1,420	42,6	630	19	1,485	47,0
500	30	1,425	43,0	640	18	1,490	47,5

Swan gibt in seinem mehrfach erwähnten Vortrag folgende Tabelle als Ergebnis einer Rundfrage über die

Alkali- und Bleichwerke in Europa 1900 bis 1901.

Namen	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte verfügbar	Pferdekräfte benutzt	Ausbeute im Jahre 1900 t
Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft . .	Jajce	Wasser	9200	?	?
Castner Kellner Alkaly Company	Weston Point	Dampf	4000	?	?
Elektrochemische Werke	Rheinfelden	Wasser	3500	?	s. o. } S. 417.
„ „	Bitterfeld	Dampf	3000	?	s. o. } S. 417.
Société des Soudières Elektrolytiques . . .	Les Clavaux	Wasser	2600	—	—
Soc. Italiana di Elettrochimica „Volta“ .	Bussi	„	2800	im Bau	—
Societa Anonyma Elektra del Besaya . . .	Barcena	„	2400	„	—
Solvay et Cie.	Jemeppe	Dampf	1500	1000	Alkali 630, Bleichpulver 1360
Deutsche Solvay-Werke .	Osternienberg	„	1500	1000	Alkali 1535, Bleichpulver 3338
Lubimoff, Solvay et Cie.	Donetz	„	1500	im Bau	—
Société des Usines des Produits Chimiques de Monthey	Monthey	Wasser	1500	680	Alkali 1000, Bleichpulver 2500
Akcyjne Fowarzystons „Elektrycznon“ . . .	Zombkowice	Dampf	1200	1200	Alkali 1250, Bleichpulver 2550
Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electrochimique „Volta“ . .	Chevres	Wasser	1000	500	Alkali 600, Bleichpulver 1440
The Electrolytic Alkali Co.	Middlewich	Dampf	1000	?	?

Summe. — Obige 14 Werke haben 13700 Pferdekräfte in Dampf- und 23000 in Wasserkraft zur Verfügung, zusammen 36700. Die Ausbeute von sechs Werken war 1900: Natronhydrat 12000 Tonnen, Bleichpulver 26000 Tonnen. Neun Werke haben keine Auskunft gegeben.

Hypochlorite; Bleichflüssigkeiten.

Wie S. 408 auseinander gesetzt worden ist, treten unter geeigneten Umständen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösung unterchlorige Säure und ihre Salze im Bade auf und zwar entstehen dieselben bei niedriger Temperatur und hoher Kathodenstromdichte stets in erheblicher Menge, wenn das entstehende Alkalimetall nicht alsbald aus dem Reaktionsraume entfernt wird. Indessen sind der Hypochloritkonzentration Grenzen gesetzt einmal dadurch, daß dasselbe an der Kathode wieder zu Alkalichlorid reduziert wird, dann dadurch, daß es an der Anode an der Entladung teilnimmt und Chloratbildung hervorruft. Bewirkt man durch einen Chromatzusatz zum Elektrolyten die Bildung eines als Diaphragma wirkenden Ueberzuges von chromsaurem Chromoxyd auf der Kathode, so wird die Reduktion des Hypochlorits daselbst vermindert, und man kann nach Foerster bei hoher Stromausbeute bei 14° C. aus 10%iger Salzlösung 23 g Chlor im Liter, aus konzentrierter Salzlösung im Höchstfalle 38,5 g Chlor erzielen. Es empfiehlt sich in der Praxis aber gewöhnlich nicht, die Lösungen mit mehr als 0,3 g Hypochloritsauerstoff = 1,33 g bleichendem Chlor in 100 ccm herzustellen[1]). Solche Lösungen sind für Zwecke der Bleicherei noch viel zu stark, da dieselben nicht mehr als 0,2% bleichendes Chlor enthalten dürfen.

Das Bleichen mit Hilfe der Elektrizität ist durchaus nicht neu: schon 1820 bleichte Brand Kaliko zwischen zwei Platinplatten, aber erst in neuerer Zeit findet der Prozeß häufigere Anwendung.

1883 stellten Lidoff und Tichomiroff[2]) durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf die Lösung der Chloride der Alkalien und des Calciums eine stark bleichend wirkende Flüssigkeit her, die sie zum Bleichen von Baumwolle, Hanf und Flachs verwendeten.

In demselben Jahre trat auch Hermite mit seinen von da an ununterbrochen fortgesetzten Versuchen in die Oeffentlichkeit[3]). Sein Verfahren lieferte eine sehr gute Bleichflüssigkeit und wurde in Papier- und Flachsfabriken vielfach eingeführt[4]). Er elektrolysierte Seewasser, später ein Gemisch von Magnesiumkaliumchlorid und frisch gefällter Magnesia bezw. eine Mischung von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Magnesiumhydroxyd in Wasser in fünf übereinander angeordneten Bütten[5]). Als Kathoden dienten runde Zinkscheiben, die auf einer Zinkwelle senkrecht standen und parallel zueinander angeordnet waren: die Anoden bestanden aus Platingaze in Bleirahmen mit Ebonitfassung. Während der Elektrolyse wurden die Zinkwelle und damit die Scheiben in Rotation versetzt, so daß die Flüssigkeit zwischen den Elektroden in eine sehr heftige wirbelnde Bewegung versetzt wurde. Außerdem

---

[1]) F. Foerster, Chem. Ind. 1899, p. 501 u. 534; A. Sieverts, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 364 u. 374 (1900); Oettel, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1, p. 356 u. 474; Haber u. Grinberg, daselbst 16, p. 357; Müller, ebenda 22, p. 35; F. Foerster u. E. Müller, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 8 (1902).

[2]) D.R.P. Nr. 30790; 32103; 48757; 51534.

[3]) D.R.P. Nr. 30790 von 1883.

[4]) D.R.P. Nr. 34549 u. 49851.

[5]) S. auch Hermite, D.R.P. Nr. 35549 von 1884, und Schoop, Zeitschr. f. Elektrochemie 1895: Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.

wurde die Lösung durch eine Zentrifugalpumpe mit ziemlicher Schnelligkeit durch die in Serie geschalteten Elektrolyseure hindurchgetrieben, so daß der Elektrolyt sorgfältig durchgemischt wurde.

Um das an der Kathode sich niederschlagende Kalkhydrat resp. Magnesiumhydrat, welches isoliert und dadurch den inneren Widerstand des Apparates erhöht, fortzuschaffen, waren an die Zinkplatten festliegende Messer angelegt, welche jene Schichten abkratzten. Es wurde dadurch indessen der Absatz der Hydratkruste nur verzögert, nicht aber verhindert, so daß ein gelegentliches Herausheben und Reinigen der Scheiben unerläßlich war.

Fig. 255 gibt eine schematische Skizze des Elektrolyseurs[1]).

Die aus der letzten Bütte abfließende Flüssigkeit ging in die Bleichtrommel, der Papierbrei wurde abgepreßt und die Flüssigkeit wieder zurückgepumpt. Der Prozeß war kontinuierlich.

Das Hermite-Verfahren konnte sich indessen nicht behaupten. Die oben erwähnten Ueberzüge erhöhten bald die Spannung in unzulässiger Weise, und die deshalb notwendigen Reinigungsarbeiten waren naturgemäß mit Betriebsstörungen verbunden. Dazu kamen nicht unerhebliche Kosten durch Abnutzung der Platindrahtnetze. Auch die später[2]) verwendeten Zusätze von Kochsalz zu Chlormagnesium erwiesen sich unbrauchbar, weil das dabei entstehende Natronhydrat die Kathoden verzehrte.

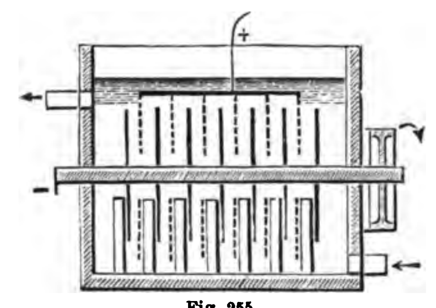


Fig. 255.
Elektrolyseur zum Bleichen von Hermite.

Es zeigte sich im Laufe der Zeit, daß außer Platin bezw. Platiniridium und Graphit kein anderes Material zu Elektroden verwendbar ist, und so finden wir nach O. Knöflers Vorgang bei allen neueren Apparatkonstruktionen lediglich diese Materialien für Elektroden verwendet. Dieselben sind dabei stets „doppelpolig" im Bade angeordnet, so daß sie auf der einen Seite als Anode, auf der anderen als Kathode fungieren. Das bringt einmal den Vorteil einfacher, übersichtlicher Anordnung, leichter Auswechslung schadhaft gewordener Elektroden, dann aber auch die Notwendigkeit von nur zwei Metallkontakten für Ein- und Austritt des Stromes mit sich.

Von den vielerlei Konstruktionen seien einige gut bewährte beschrieben.

Sehr häufige Verwendung findet der von Siemens & Halske in Wien gebaute Kellnersche Elektrolyseur, welchen C. Häussermann in Bild und Wort beschrieben hat[3]). Danach ist der wesentlichste Teil des Kellnerschen Elektrolyseurs, welcher in den Fig. 256 im halbgeöffneten Aufriß, in der Seitenansicht und in der Aufsicht abgebildet ist, ein prismatisches Steinzeuggefäß. Dasselbe ist mit zwei Ansätzen a und b zum Aufhängen, zwei zylindrischen Stutzen e und f

[1]) Nach Schoop, Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie **1**, p. 351.
[2]) D.R.P. Nr. 42455 u. 49851.
[3]) Dingl. polyt. Journ. **315**, Heft 30 (1900).

für die Zuleitung und zwei rechteckigen Stutzen c und d für die Ableitung der Salzlösung versehen und außerdem zur Aufnahme einer größeren Anzahl von Elektroden bestimmt.

Die beiden endständigen Elektroden, durch welche der Strom zu- und abgeleitet wird, bestehen aus einem Gewebe von Platiniridiumdraht; alle übrigen Elektroden (10 oder 20, je nach der Größe des Steinzeuggefäßes bezw. je nach der Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs) werden dagegen aus Glasplatten gebildet, welche auf beiden Flächen mit Platiniridiumdraht umwickelt sind[1]). Jede dieser Platten ist für

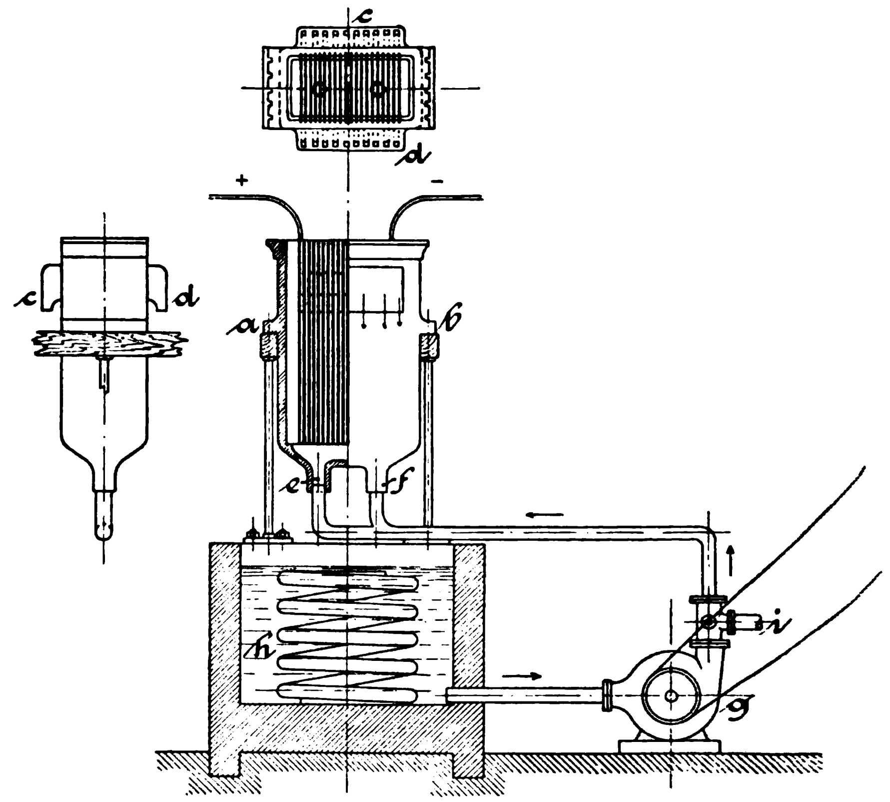


Fig. 256. Apparat zur Gewinnung elektrolytischer Bleichlösung nach Kellner.

sich in die an den Längsseiten des Gefäßes vorgesehenen Auszackungen eingesetzt und seitlich durch Gummistreifen abgedichtet.

Die zwischen je zwei Platten befindlichen schmalen Zwischenräume werden durch die zylindrischen Stutzen c und f von unten her mit Salzlösung angefüllt und stellen dann, da keine der Platten mit der anderen in metallischer Verbindung steht, eine entsprechende Anzahl von hintereinander geschalteten Bädern mit doppelpoligen Elektroden oder sogen. Mittelleitern dar.

Sobald an den endständigen Elektroden eine ausreichende Span-

[1]) D.R.P. Nr. 104443.

nungsdifferenz wirkt, geht ein Strom durch die ganze Reihe der Bäder, indem der Drahtbelag der einen Fläche sämtlicher Elektroden positive, jener der anderen Fläche negative Ladung trägt.

Für den Kellnerschen Elektrolyseur hat sich eine Spannung von etwa 5 Volt pro Bad als die vorteilhafteste erwiesen, und benötigt demgemäß ein Apparat mit 10 Bädern 50 Volt, ein solcher mit 20 Bädern 100 Volt Betriebsspannung. Bei Verwendung einer Salzlösung, welche etwa 110 kg in 1 cbm enthält, beträgt die Stromstärke in einem Apparat von gewöhnlichen Abmessungen etwa 120 A., falls die Temperatur der Flüssigkeit 15 bis 20° nicht wesentlich übersteigt. Um diese Temperatur während der Elektrolyse dauernd zu erhalten, ist eine starke Kühlung des Elektrolyten erforderlich. Deshalb setzt man gleich bei Beginn der Operation die Zentrifugalpumpe g in Bewegung. Die dadurch aus h angesaugte und gehobene frische Salzlösung tritt durch die Stutzen e und f in den Elektrolyseur ein, verdrängt die daselbst befindliche Lösung und fließt dann wie diese durch die Stutzen c und d über, um sich in dem Reservoir h anzusammeln. In dem letzteren, in welches eine von kaltem Wasser durchströmte Bleischlange eingesetzt ist, kühlt sich die Flüssigkeit ab, bevor sie von neuem dem Elektrolyseur zugeführt wird. Man setzt die Zirkulation so lange fort, bis der gewünschte Gehalt an bleichendem Chlor erreicht ist, und befördert schließlich die fertige Lösung durch Umstellen des in die Druckleitung eingeschalteten Dreiwegehahns i nach dem Vorratsgefäß.

Da die Salzlösung in der Regel gipshaltig ist, so bedecken sich die Kathoden auch hier mit einer Kalkschicht; solange dieselbe nur schwach ist, wirkt sie günstig, weil sie die Reduktion des Hypochlorits verhindert[1]) (s. o.); wird der Ueberzug aber stärker, so erhöht er den inneren Widerstand und bewirkt durch größere Erwärmung der Lauge einen geringeren Nutzeffekt. Man hat bei der gewählten Anordnung indessen nur nötig, die Stromrichtung zu wechseln, was durch einfaches Umschalten der Pole geschieht, um das Kalkhydrat in Form von Hypochlorit und Chlorat in Lösung zu bringen und die Elektroden wieder blank zu machen. Ist das zur Verfügung stehende Wasser sehr kalkhaltig, so empfiehlt sich eine Vorbehandlung desselben mit Soda.

Die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert und Co.[2]) fügt der Salzlösung Chlorcalcium oder Kalk und Kolophonium in Sodalösung zu und erzeugt dadurch auf der Kathode einen schützenden Ueberzug (s. S. 436) von harzsaurem Calcium; aus 10%iger Salzlösung können dann bei 35 bis 40° C. 33,5 g Chlor im Liter, allerdings wohl nur auf Kosten der Stromausbeute (bezogen auf Hypochlorit)[3]), erhalten werden.

Ein zweiter Apparat, der sich gut eingeführt hat und zur Zufriedenheit arbeitet, ist derjenige von Haas und Oettel[4]), welcher von der Elektrizitätsgesellschaft Haas & Stahl in Aue i. S. hergestellt und vertrieben wird. Derselbe zeigt ebenfalls doppelpolige Elektroden, doch

---

[1]) Foerster u. Bischoff, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 466; Oettel, daselbst **5**, p. 1.

[2]) D.R.P. Nr. 141372.

[3]) Foerster u. Müller, Zeitschr. f. Elektr. **9**, p. 583 (1903).

[4]) D.R.P. Nr. 101296 u. 114739.

bestehen dieselben nicht aus Platiniridium, sondern aus Graphitkohle. Nur die negative Endelektrode besteht aus einer Bleiplatte. Die positive Endelektrode wird von zwei dicken, vertikal eingesetzten Kohleplatten gebildet, die Zwischenelektroden aus 1 cm dicken Platten, welche quer in Vertikalnuten des Apparates eingeschoben werden, eine auf die andere, bis die zur Stromdichte D = 1000 A/qm nötige Elektrodenfläche erreicht ist. Beim Modell N z. B. für eine Stromstärke von 60 A. besteht jede Zwischenwand aus fünf aufeinander gesetzten Platten von 6 × 20 cm Größe. Die Zwischenelektroden füllen nicht die ganze Höhe des Apparates aus, sondern jede Plattengruppe ruht auf einem



Fig. 257. Apparat zur Bereitung elektrolytischer Bleichlösung nach Haas-Oettel.

nichtleitenden Steg und wird von einem ebensolchen über das Flüssigkeitsniveau hinaus verlängert. Diese Anordnung hat einen doppelten Zweck: einmal wird am Boden jeder Kammer ein toter Raum gebildet, in welchem sich abgefallene gröbere Kohleteile und Bruchstücke zu weit aufgearbeiteter Elektroden ansammeln können, dann aber werden die Elektroden auch völlig unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten, wodurch die Absorption des entwickelten Chlors befördert wird.

Die als Elektrode benutzte Kochsalzlösung wird in die erste Kammer eingeführt und durchläuft sämtliche Kammern in vertikalem Schlangenweg, indem sie das eine Mal unter, das andere Mal über einer Zwischenwand in die nächste Kammer tritt. Aus der letzten Kammer läuft sie als fertige Bleichlauge in ein Sammelgefäß, wo sie eventuell kleine Unreinigkeiten absetzt, um dann ihrer weiteren Verwendung zugeführt zu werden.

Zur Reinigung von angesammeltem Schlamm wird der Apparat um reichlich 90° gedreht und tüchtig mit Wasser ausgespült.

Um dem Apparat stetig gekühlte Lauge zuzuführen, wird der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff benutzt[1]). Die Anordnung ist im Prinzip folgendermaßen eingerichtet. Der oben beschriebene Elektrolyseur ist völlig in das Vorratsgefäß für die Lauge eingebaut. Die einzelnen Kammern sind gegeneinander abgeschlossen, haben aber am Boden eine Oeffnung, durch welche der Inhalt jeder Kammer mit der Füllung des äußeren Vorratsbehälters kommuniziert. In der Nähe des

---

[1]) D.R.P. Nr. 114739; Oettel, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 315 (1900).

oberen Randes hat außerdem jede Kammer ein Ueberlaufrohr, welches ebenfalls in den Laugenbehälter mündet. Der letztere wird soweit mit Salzlauge gefüllt, bis diese innerhalb und außerhalb des Elektrolyseurs die Ueberlaufrohre erreicht. Stellt man jetzt den Strom an, so steigt unter heftigem Aufschäumen die Flüssigkeit in den Kammern und läuft durch die Rohre konstant über, unter gleichzeitigem Nachsaugen frischer Lauge durch die Bodenöffnung. Der Vorratsbehälter und die Kammern bilden ein System kommunizierender Gefäße, wobei sich im ersteren eine massive Laugensäule befindet, während die letzteren ein Gemisch von Lauge und Wasserstoffblasen enthalten. Da dieses natürlich spezifisch leichter ist, so sucht sich zur Erzielung des Gleichgewichtes in den Kammern eine höhere Säule einzustellen, die sich aber infolge der Ueberlaufrohre nicht halten kann. Solange sich also lebhaft Wasserstoff entwickelt, herrscht nie hydrostatisches Gleichgewicht, sondern die Lauge wird sehr lebhaft durch die Kammern des Elektrolyseurs hindurchgetrieben. Im Laugenbehälter liegt ferner noch eine Kühlschlange, welche die Temperatur der Lauge unter 24° hält.

Ueber die Leistungsfähigkeit der beiden beschriebenen Apparate geben Engelhardt und Oettel folgende Tabellen[1]).

Tabelle I. Apparat von Kellner.
2835 l Kochsalzlösung von 10 Proc.

Zeit h. m.	°C	V	A-St.	PS-Std.	Aktives Chlor g pro l	Aktives Chlor kg erzeugt	Aktives Chlor kg berechnet	Stromausbeute %	PS-Std. pro 1 kg Cl.
6,37	16	113	—	—	—	—	—	—	—
8,00	22	111	405,8	61,7	3,09	8,75	10,73	87,5	7,06
9,00	23	113	696,5	106	5,02	14,24	18,42	77,3	7,44
10,15	23	112,8	1069	163	6,85	19,42	28,28	68,6	8,40
11,32	23	113	1364	208,6	7,99	22,65	36,08	62,7	9,2
12,30	23	112	1641	251	9,30	26,36	43,41	60,7	9,53
1,30	23	112	1923	293,8	10,44	29,60	50,89	58,16	9,95
2,32	23	111,5	2213	337,6	11,36	32,20	58,54	55,0	10,47
3,30	23,2	112	2479	377,9	12,07	34,22	65,58	52,1	11,0
4,30	23,6	111,5	2753	419,4	12,78	36,23	72,84	49,7	11,56
5,30	23,2	111,5	3026	460	12,96	36,74	80,06	45,9	12,53

Tabelle II. Apparat von Haas-Oettel
28 Kammern, 60 A, 115 V. Lauge = 840 l Kochsalzlösung von 15° Bé.

Stunden	°C	A	V	PS-Std.	Bleichend. Cl. g pro l	Bleichend. Cl. Gesamtmenge kg	Stromausbeute %	PS-Stunde pro 1 kg Cl.
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	4,48
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	5,07
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	5,90
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	6,26
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	6,60
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	6,64
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	7,25
8	23	61	117	78,1	12,3	10,32	56,7	7,56
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	7,82
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	8,11

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 319 (1900); Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, p. 190.

Eine spätere Vergleichstabelle gibt folgende Zahlen:

Apparat von Haas-Oettel			Apparat von Kellner		
Salzgehalt %	Salzmenge pro 1 kg Cl.	PS-Stunde	Salzgehalt %	Salzmenge pro kg Cl.	PS-Stunde
17,0	16,2	6,64	6,3 10,0	7,04 9,24	14,08 9,95

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß der Kellnersche Apparat 3,31 PS-Stunden mehr und 7 kg Salz weniger auf das gleiche Chlorquantum braucht als der von Haas-Oettel, wenn jener mit 10 %iger, dieser mit 17 %iger Lösung betrieben wird. Die Wirtschaftlichkeit beider Apparate hängt demnach von den jeweilig aufzuwendenden Preisen für Kraft und Salz ab.

Es sind noch eine Reihe anderer Elektrolyseure bekannt geworden [1]), über die indessen nicht viel verlautet ist, so daß sie hier übergangen werden können, umsomehr, als die zu beobachtenden Prinzipien doch stets dieselben sind.

Die elektrolytische Bleichflüssigkeit ist klar, von schwachem, äpfelähnlichem Geruch und hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert: allmählich aber erleidet sie einen Rückgang an bleichendem Chlor, doch langsamer als Chlorkalklösung; die folgende Tabelle zeigt das interessante Verhalten von Chlorkalklösung und elektrolysierten Bleichflüssigkeiten im Lichte und im Dunkeln.

Tage	Im Lichte		Im Dunkeln	
	Chlorkalklösung	Elektrolytische Bleichflüssigkeit	Chlorkalklösung	Elektrolytische Bleichflüssigkeit
0	0,536	0,536	0,536	0,536
1	0,438	0,455	0,536	0,532
2	0,351	0,409	0,535	0,520
3	0,264	0,364	0,531	0,508
4	0,216	0,322	0,530	0,483
5	0,186	0,302	0,501	0,479
6	0,158	0,293	0,499	0,475
10	0,063	0,211	0,495	0,442
15	0,037	0,160	0,382	0,418
20	0,012	0,142	0,219	0,398
25	0,011	0,138	0,166	0,386

Ein Hauptvorzug der elektrolytischen Bleichflüssigkeiten vor Chlorkalklösungen besteht darin, daß das Bleichgut infolge der Verwendung schwächerer Lösungen sehr geschont wird, und daß das Auswaschen der gebleichten Stoffe leichter sowie das Säuern nach der Bleiche überflüssig ist. Dazu kommt, daß frische elektrolytische Laugen ungleich energischer wirken als gleichprozentige Chlorkalklösungen; der Grund für diese zunächst auffällige Erscheinung ist in dem Gehalt der ersteren

[1]) S. Engelhardt, Die technische Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse. Oesterr. Chem.-Ztg. 1, p. 22 (1898). P. Schoop, D.R.P. Nr. 118450 u. 121525; Amer. Pat. Nr. 657012; Stelzer, D.R.P. Nr. 111574.

an **freier unterchloriger Säure** zu suchen, die in Chlorkalklösungen natürlich fehlt.

Es ist für die Praxis daher wichtig, diesen Gehalt eventuell quantitativ festzustellen; das ist nach Jorre (l. c.) leicht auszuführen, wenn man die Bleichflüssigkeit unter lebhaftem Umrühren in einen reichlichen Ueberschuß einer zuvor neutralisierten 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung fließen läßt. Dadurch entsteht aus Hypochlorit Chlornatrium

$$NaOCl + H^2O^2 = NaCl + H^2O + O^2,$$

aus unterchloriger Säure aber Salzsäure

$$HOCl + H^2O^2 = HCl + H^2O + O^2.$$

Durch Titration läßt sich dann leicht die Beschaffenheit der Bleichlösung ermitteln.

Uebrigens ist die Bleichwirkung von elektrolysierten Chlorcalciumlösungen größer als die von ebensolchen Chlornatriumlösungen, weil in ersteren etwa die Hälfte der unterchlorigen Säure in freiem Zustande vorhanden ist [1]).

In der Lösung der Alkalisalze ist aber die Lösung der unterchlorigen Säure am beständigsten; in den aus Chlorcalcium erhaltenen Bleichlaugen entsteht aus dem Hypochlorit durch die Einwirkung der freien unterchlorigen Säure Chlorat.

In Lösungen von Chlormagnesium entsteht sehr viel freies Chlor; diese Lösungen sind am wenigsten beständig [2]).

Die Kosten für elektrolytische Bleichflüssigkeit werden natürlich sehr verschieden sein, da sie von lokalen Verhältnissen abhängig sind; immerhin dürfte folgender Kostenanschlag von V. Engelhardt (l. c.), Oberingenieur der Firma Siemens & Halske in Wien, von Interesse sein.

Kostenanschlag für eine elektrolytische Leinenbleicherei, welche einem Betriebe mit täglichem Verbrauche von 900 kg Chlorkalk entspricht:

Bei 24stündigem Betriebe zur Herstellung der Bleichflüssigkeit beträgt die erforderliche Kraft rund 100 HP. Die Anlage erfordert:

Elektrolytische Apparate	15 300 M.
Reservoire	3 400 „
Dynamomaschinen	9 350 „
Pumpen, Bleirohre, Hähne	4 250 „
Meßinstrumente, Kabel, Zubehör	1 700 „
Sa.	34 000 M.

Die Betriebskosten werden bei Annahme mittlerer Werte für Arbeitslöhne, Salz, Kraft etc. wie folgt berechnet:

a) Bei Wasserkraft:

100 HP durch 24 Stdn. à 1,19 Pf. die HP-Std. =	28,56 M.
2 bessere Arbeiter à 2,00 M.	4,00 „
2 gewöhnliche Arbeiter à 1,45 M.	2,90 „
1000 kg Kochsalz (bei teilweiser Wiedergewinnung)	17,00 „
Amortisation und Patentprämie	13,60 „
Tägliche Betriebskosten	66,06 M.

[1]) A. Sieverts, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 364 u. 374 (1900).

[2]) Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 120 (1900).

b) Bei Dampfkraft:

100 HP durch 24 Stdn. inkl. Amortisation und Verzinsung der Dampfmaschinen und Kessel, Kohlen, Wartung etc.	81,60 M.
Die sonstigen Preise wie bei a	37,57 „
Tägliche Betriebskosten	119,17 M.

In Billingfors (Schweden) hat die Firma vorm. Schuckert & Co. für die Natronzellulosefabrik der Billingfors-Aktiebolag eine elektrolytische Bleichanlage eingerichtet; täglich werden 14 Tonnen Zellstoff gebleicht, wofür 800—840 kg Chlor erforderlich sind.

Diese werden mit 390 PS aus 5,6 Tonnen Staßfurter Steinsalz erzeugt, die aus den Elektrolyseuren ablaufende Bleichlösung hat eine Konzentration von 14—15 g wirksamem Chlor im Liter. Die Kosten der Erzeugung dieser Chlormenge betragen an Ort und Stelle für

Kraft (einschl. Verzinsung und Amortisation)	57,50 M.
Salz	120,50 „
Löhne	7,90 „
Amortisationen und Reparaturen	18,00 „
	203,80 M.

Da das erzeugte Chlor einer Chlorkalkmenge von 2500 kg (33 1/3 %) entspricht, so stellen sich 100 kg Chlorkalkersatz zu 8,15 M. ausschl. Verzinsung.

Es lag nahe, Bleichlaugeerzeugung und Bleiche zu einem Prozeß zu kombinieren; den Gedanken zu realisieren, hat Kellner versucht.

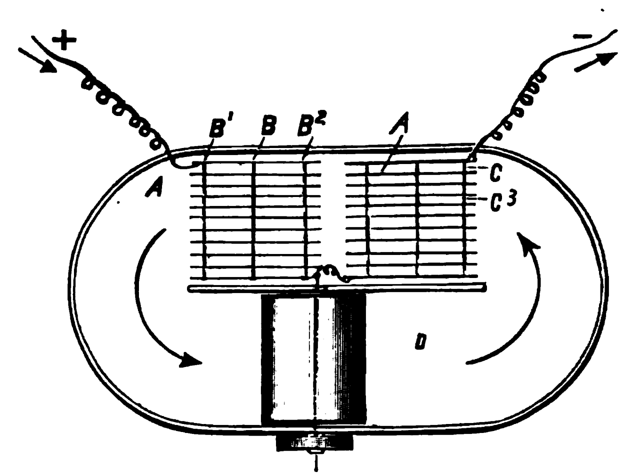


Fig. 258. Bleichen im Papierholländer nach Kellner.

und es zeigen Fig. 258 und 259 einen Apparat zum Bleichen von Zellstoff und von Textilstoffen [1]).

Die Platten A A¹ u. s. w. werden durch Stäbe B B¹ B² . . . aus nichtleitendem Materiale in passender Entfernung voneinander gehalten und zu einem Blocke vereinigt. Zur Herstellung der Elektroden A A¹ . . . plattiert man Bleche von Kupfer, Tombak und Phosphorbronze auf einer Seite mit Platinfolie, während man sie auf der anderen Seite amalgamiert.

[1]) D.R.P. Nr. 77128 von 1899; Zeitschr. f. Elektr. 1, p. 369.

Für gewisse Zwecke können diese Bleche auch durch Kohleplatten ersetzt werden.

Die Stäbe B B[1] etc. sind aus Hartgummi hergestellt. Zur Aufrechterhaltung der Entfernung zwischen den Elektroden werden Glasrohrenden C C[1] u. s. f. auf jene Stäbe gezogen.

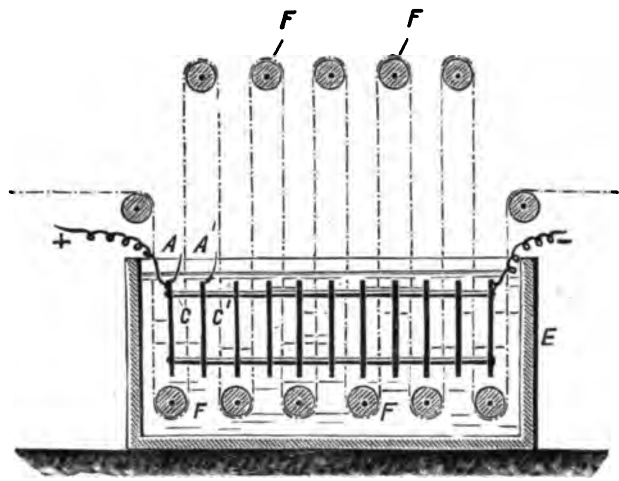


Fig. 259. Bleichen von Textilstoffen nach Kellner.

Die Apparate werden mit Salzlösung gefüllt, innerhalb welcher die Papiermasse oder das Gewebe durch Walzen F in Bewegung erhalten wird, während durch das Elektrodensystem ein elektrischer Strom geschickt wird.

Diese Kombination der beiden Prozesse bringt indessen so viele natürliche Schwierigkeiten mit, daß es jedenfalls praktischer ist, Bleichlaugenerzeugung und Bleiche gesondert vorzunehmen.

Ueber Herstellung von Bleichlaugen für Zellulosefabriken in Amerika s. S. 417.

Chlorate und Perchlorate.

Wir sahen im vorigen Kapitel, daß die Hypochloritbildung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösung nur bis zu einer bestimmten Grenze geht, über die hinaus zugeführte elektrische Energie nur noch Chlorat erzeugt. Die Bildung desselben wird unterstützt durch hohe Temperatur (60 bis 80°) und Alkalität der Lauge (Zusatz von Alkali oder Alkalikarbonat[1]). Imhoff fand[2], daß die Reduktion an der Kathode fast unterdrückt und damit die Ausbeute an Chlorat sehr beträchtlich erhöht wird, wenn man dem Elektrolyten etwas Kaliumchromat zusetzt; der Grund dafür ist nach E. Müller[3]) ein sich auf der Kathode ab-

[1]) Schuckert & Co., D.R.P. Nr. 83 536; Spilker & Löwe, D.R.P. Nr. 47 592.
[2]) D.R.P. Nr. 110 420 u. 110 505.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 26, p. 1; Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 398.

setzender, schwer löslicher Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, der als Diaphragma wirkt.

Im Interesse größerer Stromausbeute ist es für die Chloratdarstellung günstiger, Chlorcalciumlösung (z. B. die Ablaugen der Ammoniaksodafabriken) zu zersetzen statt Chlorkaliumlösung[1]). Nach Tucker und Moody[2]) eignet sich dafür am besten eine 30%ige Salzlösung, doch verwendet man aus praktischen Gründen besser nur eine Lösung von 20% $CaCl^2$, bei einer Stromstärke von 8 A. und 80° C. Die Stromausbeute wird günstig beeinflußt durch eine horizontale Anordnung der Elektroden, die in 10 cm Entfernung voneinander angebracht werden.

Die fabrikmäßige Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrochemischem Wege wurde Anfang der 90er Jahre von Gall und Montlaur in Vallorbe (franz. Jura) aufgenommen und hat das alte chemische Verfahren bereits völlig verdrängt. Ueberall wo billige Wasserkräfte sind (Norwegen-Schweden, Schweiz, Niagara), wird Kaliumchlorat erzeugt, so daß infolge der stark heruntergegangenen Preise bereits manche elektrochemische Fabrik den Kaliumchloratbetrieb als unrentabel wieder eingestellt hat.

Die Apparatur für Chloratdarstellung ist im Prinzip dieselbe wie für Hypochloriterzeugung.

Als Elektrodenmaterial ist nur Platin bezw. Platiniridium zu verwenden, wenigstens für die Anode; die Kathode kann auch aus anderem Metall, z. B. Nickel, bestehen[3]).

Da Kaliumchlorat schwer löslich ist, kristallisiert es beim Abziehen der heißen Lauge aus und ist durch einmaliges Umkristallisieren rein zu erhalten. Arbeitet man auf Natriumchlorat, so ist umgekehrt das Kochsalz der sich als schwerer löslich ausscheidende Bestandteil.

Durch weitere Oxydation geht Kaliumchlorat in Perchlorat über. F. Winteler[4]) fand, daß der Prozeß mit kalt gesättigter Lösung bei 20° nicht übersteigender Anodentemperatur sehr schnell verläuft; so wurde bei 6,2 bis 6,6 Volt Badspannung und einer Elektrodenentfernung von 20 mm bei 4 A. Stromdichte eine Oxydation bis 60%, bei 8 A. eine solche von 74,3% innerhalb 15 Minuten erreicht. Bei einer Anodentemperatur von 50 bis 55° sank die Ausbeute auf 14,7 bezw. 17%, bei Siedetemperatur entstand $KClO^4$ überhaupt nicht mehr.

Bei dem leichter löslichen Natriumchlorat nahm die Ausbeute mit der Stromdichte zu; bei Zimmertemperatur arbeitet man am günstigsten bei 4 bis 8 A. auf 1 qm; bei Zufügung von 2% freier $HClO^4$ erreicht die Ausbeute 94 bis 95%. Liegt die Kathodenstromdichte unter 2 A., so tritt gleichzeitig eine geringe Reduktion ein. Durch Umsetzung mit Chlorkalium geht das Natriumperchlorat in Kaliumperchlorat über.

Die Stromausbeute ist im allgemeinen unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten, wenn in demselben nur stets ein Ueberschuß von Chlorat vorhanden ist, der einem Gehalt von wenigstens 10% gleichkommt; förderlich ist eine ständige Durchmischung des Elektrolyten. Die Perchloratbildung erfolgt sowohl in saurer als in

---

[1]) Bischoff u. Foerster, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 464.

[2]) Journ. soc. chem. Ind. **19**, p. 977 (1900).

[3]) Oettel, Zeitschr. f. Elektr. **1**, 358 u. 474; Imhoff, Raschen u. United Alkali-Co., engl. Pat. Nr. 19120 von 1900.

[4]) Zeitschr. f. Elektroch. **5**, p. 217.

neutraler Lösung; in alkalischer Lösung findet dagegen nur zu Anfang eine erhebliche Oxydationswirkung statt, die nach einiger Zeit wieder erlischt. Danach dürfte die direkte Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden nicht erfolgreich durchführbar sein, da die als Zwischenprodukte entstehenden Chlorate nur in alkalischer Lösung elektrolytisch zu gewinnen sind[1]).

Ebenso geht Calciumchlorat in Calciumperchlorat über und kann mit Chlorammonium zu Ammoniumperchlorat umgesetzt werden[2]).

Swan (l. c.) gibt folgende Tabelle über die

Chloratwerke in Europa 1900 bis 1901.

Namen	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte verfügbar	Pferdekräfte benutzt	Ausbeute im Jahre 1900 t
Corbin et Cie.	Chedde	Wasser	12000	9000	4500
Société d'Electrochimie .	St. Michel de Maurienne	„	4000	?	?
„ „ „	Vallorbe	„	3000	?	?
Superfosfat Fabriks Aktiebolag	Manboe	„	4600	?	?
Superfosfat Fabriks Aktiebolag	Alby	„	?	?	?
Konsortium für elektrochem. Industrie . . .	Golling	„	4500	?	?
Gesellschaft für elektrochem. Industrie . . .	Turgi	„	800	600	?

Summe. Obige sieben Werke haben über 28000 Pferdekräfte für die Chloratfabrikation zur Verfügung, ihre Ausbeute betrug 1900 etwa 9000 Tonnen.

Für Kalium- und Natriumchloratlösungen hat Winteler folgende Löslichkeitstabellen festgestellt (l. c.).

Löslichkeitstabelle für Kaliumchlorat in Chlorkaliumlösung bei 20° Celsius.

Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Volumgewicht	Grad Beaumé	Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Volumgewicht	Grad Beaumé
0	71,1	1,050	6,7	130	23,5	1,103	13,0
10	58	1,050	6,7	140	22,5	1,108	13,6
20	49	1,050	6,7	150	21,5	1,113	14,5
30	43	1,050	6,7	160	21,0	1,119	15,3
40	39,5	1,054	7,3	170	20,5	1,124	16,0
50	36,5	1,058	7,7	180	20,0	1,130	16,5
60	34	1,064	8,6	190	20;0	1,135	17,1
70	32	1,070	9,4	200	20	1,140	17,7
80	30	1,075	10,0	210	20	1,145	18,3
90	28	1,081	10,7	220	20	1,150	18,8
100	27	1,086	11,3	230	20	1,156	19,3
110	25,5	1,091	12,0	240	20	1,161	19,8
120	24,5	1,098	12,5	250	20	1,168	20,7

[1]) Foerster, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 386.
[2]) A. Miolati, D.R.P. Nr. 112682.

Löslichkeitstabelle für Natriumchlorat in Natriumchloridlösung bei 20° Celsius.

Gramm NaCl im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Volumgewicht	Grad Beaumé	Gramm NaCl im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Volumgewicht	Grad Beaumé
5	668	1,426	43,1	155	432	1,377	
10	661	1,424		160	423	1,374	39,4
15	653	1,423		165	414	1,372	
20	645	1,421		170	403	1,369	39,0
25	638	1,419	42,7	175	393	1,365	38,6
30	630	1,418		180	382	1,362	38,4
35	622	1,417		185	371	1,359	38,2
40	615	1,415	42,3	190	360	1,355	37,8
45	607	1,414		195	349	1,350	37,4
50	599	1,412		200	338	1,345	37,0
55	590	1,411	42,0	205	326	1,340	36,6
60	582	1,409		210	315	1,335	36,2
65	574	1,408		215	302	1,330	35,8
70	566	1,406		220	287	1,324	35,4
75	559	1,405	41,6	225	271	1,319	35,0
80	551	1,404		230	257	1,313	34,4
85	544	1,402		235	243	1,307	34,0
90	537	1,401	41,2	240	228	1,301	33,4
95	529	1,399		245	211	1,295	32,8
100	522	1,398		250	197	1,289	32,4
105	514	1,396	40,8	255	184	1,283	31,7
110	507	1,394		260	170	1,276	31,2
115	499	1,392		265	150	1,270	30,6
120	491	1,391	40,5	270	135	1,263	30,0
125	484	1,389		275	120	1,256	29,4
130	476	1,387		280	105	1,249	28,7
135	467	1,385	40,1	285	91	1,241	28,0
140	459	1,383		290	78	1,235	27,4
145	451	1,381		295	67	1,226	26,5
150	442	1,379	39,8	300	55	1,217	25,7

Ueberjodsäure HJO^4 wird, wie hier angehängt werden mag, durch anodische Oxydation von Jodsäure mit blanken Platinelektroden nur in sehr kleiner Menge erhalten, weil dieselben nicht ein genügendes Potential erreichen. Bleisuperoxydanoden dagegen, an denen Sauerstoff erst bei höherer Spannung gasförmig entweicht als an Platin, gestatten in 50%iger wäßriger Lösung mit guter Stromausbeute eine quantitative Oxydation der Jodsäure in Ueberjodsäure, wobei Stromdichte, Temperatur und Konzentration ohne erheblichen Einfluß auf die Stromausbeute sind[1]).

Kaliumjodat durch anodische Oxydation in neutraler Lösung in einer diaphragmenlosen Zelle zu Perjodat überzuführen, ist ohne weiteres nicht möglich; stets entsteht aus dem Jodat an der Kathode Jodid und aus diesem an der Anode wieder Jodat. Wohl aber geht diese Oxydation vor sich nach Zugabe von etwas Chromat zum Elektrolyten. Allerdings muß auch dann eine bestimmte Spannung erreicht werden, die zur Reduktion des Chromats und Bildung des die Kathode überziehenden schützenden Chromoxyddiaphragmas führt. Unterhalb

[1]) E. Müller u. O. Friedberger, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, p. **2652** (1902).

dieser Spannung kommt es an der Kathode zur vollständigen Reduktion des Jodats. Der Schutz des Chromoxyds reicht aber nur bis zu einer gewissen Perjodatkonzentration; oberhalb derselben wirkt das Perjodat auf das Chromoxyd oxydierend ein, und es erfolgt Reduktion des Perjodats und des Jodats unter Abscheidung von Jod an der Kathode [1]). In alkalischer Lösung und unter Verwendung eines Diaphragmas geht die Ueberführung von Jodat in Perjodat von statten, wobei tiefe Temperatur und niedere Stromdichte günstig wirken.

Das dabei entstehende Kaliumperjodat hat die Zusammensetzung KJO^4, während dem Natriumperjodat die Formel $4 Na^3JO^5 + H^2O$ zukommt [2]).

Lithiumperjodat entsteht mit einer Stromausbeute von 94,74 % durch Elektrolyse von Jodlithium bei Gegenwart von Chromat ohne Diaphragma [2]).

Andere Natriumsalze.

Natriumsulfid Na^2S und Natriumhydrosulfid NaSH gehen bei der Elektrolyse an der Anode quantitativ in Natriumsulfat über. Als Zwischenprodukte treten Polysulfide und Thiosulfat auf. Die Elektrolyse wurde von F. W. Durkee [3]) mit Strömen von ca. 3 A. ausgeführt. Anfänglich trat an der Anode fast gar kein Sauerstoff auf; dann wurde die Lösung durch Polysulfide gelb gefärbt und später erschien Schwefel, welcher zu Boden fiel. Als Ende der Reaktion wurde das Aufhören der Schwefelabscheidung und starke Sauerstoffentwicklung angesehen.

Die Reaktion läßt sich auch mit Wechselströmen ausführen, verläuft dann aber sehr viel langsamer.

Natriumhyposulfit $Na^2S^2O^3$ erhält man nach Andreoli [4]) durch „indirekte" oder „sekundäre" Elektrolyse. Man verwendet dazu einen durch zwei senkrechte poröse Scheidewände in drei Zellen geteilten Trog, dessen beide äußere Abteilungen je eine Elektrode — eine eiserne Kathode und eine Kohleanode — enthalten. Als Elektrolyt befindet sich in diesen Abteilungen irgend eine gut leitende Flüssigkeit, die ebenso wie ihre elektrolytischen Spaltungsprodukte die Elektroden nicht angreifen, also z. B. Kochsalzlösung. Die mittlere Zelle wird mit Natriumbisulfitlösung beschickt. Wird nun der Strom geschlossen, so tritt in den äußeren Abteilungen in normaler Weise Elektrolyse des Chlornatriums ein, während das Bisulfit in der mittleren Zelle keine Veränderung erfährt. Hängt man nun aber in die mittlere Abteilung völlig isolierte Metallplatten ein, so hört die Zersetzung des Chlornatriums auf, statt dessen tritt in der Bisulfitlösung Gasentwicklung ein, und dieselbe zeigt bald die stark bleichenden Eigenschaften des Hyposulfits.

---

[1]) E. Müller, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 909 (1902); F. Förster u. K. Gyr, daselbst 9, p. 215 ff. (1903).
[2]) E. Müller, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 509 (1901); s. a. das. 9, pag. 584 (1903).
[3]) Amer. Chem. Journ. 18, p. 525; Chem. News 74, p. 70 u. 80; Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. Paris III, 17/18 p. 99.
[4]) Andreoli, Le génie civil 1895, p. 136.

Lithium.

Das Lithium läßt sich aus seinen Salzen sehr leicht und in reiner Form abscheiden; die Methode ist von Bunsen und Matthiessen (s. den geschichtlichen Ueberblick S. 227) ausgearbeitet worden und in allen wesentlichen Punkten noch heute unverändert beibehalten; Abänderungen in den Zersetzungsapparaten sind mehrfach vorgeschlagen worden [1]).

Zur Darstellung verfährt man folgendermaßen: Die Lithium führenden Mineralien werden zunächst einer geeigneten Behandlung unterworfen, durch welche das Lithium in Chlorid (oder Sulfat) übergeführt wird; darauf laugt man aus, entfernt in üblicher Weise aus der Lösung die Schwermetalle und das Magnesium und dampft das Filtrat in eisernen Schalen zur Trockne; um zu verhüten, daß dabei Eisen in Lösung geht — geringe Mengen desselben sind für die spätere Abscheidung des Alkalimetalls ohne Bedeutung —, gibt man etwas Alkali zu. Der Eindampfrückstand wird, um freies Alkali zu neutralisieren, mit etwas Salmiak verschmolzen.

Es empfiehlt sich [2]), das so gewonnene Lithiumchlorid nicht für sich allein, sondern in Mischung mit dem gleichen Gewichte Chlorkalium zu elektrolysieren. Es schmilzt nämlich reines Lithiumchlorid bei etwa 600°, reines Kaliumchlorid bei ca. 740°, das Gemisch KCl + LiCl bei ca. 380°, die Mischung von 2 KCl + LiCl bei etwa 350° und das Gemisch gleicher Gewichtsmengen der beiden Chloride bei ca. 450°. Diese letztere Mischung ist deshalb besonders vorteilhaft, weil durch die elektrolytische Zersetzung des Lithiumchlorids der Schmelzpunkt des Salzes beständig sinkt, so daß dasselbe leicht ohne äußere Wärmezufuhr geschmolzen zu halten ist. Außerdem kann die Bildung von Subchlorid Li^2Cl aus Li + LiCl nicht eintreten, da dieselbe mehr als 700° erfordert.

Für einen Laboratoriumsversuch schmilzt man in einem Porzellantiegel 200 bis 300 g Salz über der Bunsenflamme, führt eine Anodenkohle von 8 mm Durchmesser und einen Eisendraht von 4 mm Durchmesser, der sich in einem Glasrohr von 20 mm Durchmesser befindet, als Kathode in die Schmelze und elektrolysiert mit einem Strome von 10 A. und 20 Volt.

Für Darstellung größerer Mengen verwendet man ein Porzellangefäß von 10 cm Höhe, in dem 2 kg Salzmischung eingeschmolzen werden; als Kathode dient ein Eisenstab von 15 mm Dicke, der sich in einem Porzellanrohr von 15 cm Durchmesser befindet. Als Anode verwendet man drei Stäbe aus bester Kohle. Mit 10 bis 12 Volt und 60 bis 80 A. lassen sich unter diesen Bedingungen in 2 Stunden ca. 25 g Lithium gewinnen. Man unterbricht den Strom, verschließt die untere Oeffnung des Porzellanrohrs mit einem Eisenlöffel und hebt das Rohr mit dem darin enthaltenen Lithium aus dem Bade. Nach

[1]) Siehe Troost, Compt. rend. 1856, 43, p. 921; D.R.P. Nr. 26962 und den geschichtl. Abschnitt dieses Handbuches. — Hiller, Lehrbuch der Chemie. Engelmann, Leipzig 1863. — Grabau, D.R.P. Nr. 41494; vergl. auch Guntz, Compt. rend. 117, p. 732 (1893).

[2]) Guntz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, p. 158.

einigen Augenblicken erstarrt das Chloridgemisch und man erhält das Metall, indem man es ausfließen läßt, sofort rein. Schmelzp. 186° [1]).

Für technische Darstellung des Lithiums dürften Castners und Beckers Natriumgewinnungsapparate sich sehr gut eignen.

Ist das erhaltene Lithium etwas salzhaltig, so muß es umgeschmolzen werden; das geschieht unter Paraffin bei 180 bis 200°; das an die Oberfläche steigende Metall wird mit Sieblöffeln gekellt, in Benzin gewaschen und nach nochmaligem Einschmelzen in die gewünschten Formen gegossen.

Von Interesse ist, daß eine konzentrierte Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin sich elektrolysieren läßt; unter Benutzung einer Kohleplatte als Anode und einer Eisenplatte als Kathode wurde bei Stromdichten von 0,2 bis 0,3 A./qdm bei 14 Volt Spannung Lithium in dichter, gut haftender, silberweißer, metallischer Form erhalten [2]).

Ein Lithiumamalgam $LiHg^5$ erhielten Guntz und Férée durch Elektrolyse einer Lösung von harnsaurem Lithium [3]).

Lithiumantimonid $SbLi^3$ erhält man leicht als dunkelgraue Kristallmasse, wenn man ein Gemisch gleicher Gewichte Chlorlithium und Chlorkalium unter Verwendung einer Antimonkathode elektrolysiert. Das Produkt zersetzt Wasser leicht unter Bildung von Wasserstoff [4]).

In analoger Weise lassen sich Legierungen von Lithium mit Blei und mit Zinn darstellen [4]).

Baryum; Strontium; Calcium

sind wie in ihrem chemischen Verhalten auch in dem der elektrolytischen Abscheidung völlig analog. Die Schwierigkeit, diese Erdmetalle durch Zersetzung ihrer Salze mittels des elektrischen Stromes zu gewinnen, stieß bereits Davy und Berzelius auf und wurde von Bunsen und Matthiessen bestätigt (S. 228). Die beiden letzteren haben in ihren diesbezüglichen Arbeiten indessen alle Bedingungen angeführt, welche zum Gelingen dieses Metallabscheidungsproblems notwendig sind, und noch heute sind dieselben im allgemeinen richtig. Der geschichtliche Abriß in diesem Handbuche gibt darüber ausführlichen Aufschluß.

Eine gute Methode zur elektrolytischen Gewinnung von **Baryum** ist bisher nicht gefunden; Baryumamalgam läßt sich indessen durch Elektrolyse von Chlorbaryumlösung mit Quecksilberkathode darstellen, und dieses liefert bei einer 1000° nicht übersteigenden Temperatur reines Baryum [5]). Das Quecksilber muß zwischen 600 und 850° vorsichtig abdestilliert und der Rest bei 1000° verjagt werden. Die Destillation wird zuerst in Glasgefäßen bis zu einer Konzentration von 10% Ba vorgenommen, worauf das weitere Erhitzen im Nickelschiffchen, das sich in einem Porzellanrohr befindet, mittels einer elektrisch

[1]) Georg W. A. Kahlbaum, Zeitschr. anorg. Chem. **23**, p. 220 (1900).
[2]) Laszynski u. Gorski, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 290.
[3]) Zeitschr. f. Elektr. **3**, p. 173 (1896).
[4]) P. Lebeau, Compt. rend. **134**, p. 231 (1902).
[5]) Guntz, Compt. rend. **133**, p. 872 u. 1209 (1901); Bull. soc. chim. Paris III, **29**, p. 483 (1903).

zum Glühen erhitzten Nickelspirale erfolgt. Baryum ist weich wie Blei, schmilzt bei ca. 850°, verflüchtigt sich bei 950° und verdampft bei 1150°.

Baryumoxyd BaO stellt die United Baryum Co. in Niagara Falls, N. Y., aus natürlichem Schwerspat, der am Lake Superior in großer Menge vorkommt, durch Glühen mit Kohle im elektrischen Ofen dar [1]). Der Prozeß verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO,$$
$$3BaSO^4 + BaS = 4BaO + 4SO^2.$$

Bringt man nur die Endprodukte zur Anschauung, so kann man schreiben

$$BaSO^4 + C = BaO + SO^2 + CO.$$

Das Schmelzgut wird mit heißem Wasser ausgelaugt; es kristallisiert $Ba(OH)^2 + 8H^2O$ aus, während BaS und $Ba(HS)^2$ in der Mutterlauge bleiben und zum Enthaaren von Häuten in der Gerberei, sowie zur Herstellung von Lithopone (durch Umsetzung von Zinksulfat mit Baryumsulfid) Verwendung finden. Zur Zeit werden bei einem Kraftaufwande von 1200 PS ca. 12 t $Ba(OH)^2 + 8H^2O$ täglich gewonnen.

Kristallinisches Baryumsulfid erhält man durch 4 Minuten langes Erhitzen von Baryumsulfat und Kohle, sowie von amorphem BaS im Kohleschiffchen im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 900 A. und 50 Volt als weiße, in dünner Schicht farblose, in dicken Schichten infolge der Gegenwart von etwas Kohle schwarz erscheinende Masse von $D_{15} = 3{,}95$ bis 4,3. Die Eigenschaften sind dieselben wie die des amorphen Sulfids. Durch 10 Minuten langes Erhitzen mit Kohle im elektrischen Ofen geht es in Baryumkarbid C^2Ba über [2]).

Wird eine Lösung von BaS bei 60 bis 65° elektrolysiert, so entstehen in verdünnter Lösung S, Sulfit, Hydrosulfit und Sulfat; in konzentrierter Lösung scheiden sich S, Baryt und Wasserstoff ab; durch Auflösen des Schwefels entstehen Polysulfide und durch deren Reduktion H^2S, der das ursprüngliche BaS zurückbildet. Arbeitet man mit Diaphragma, mit 90 A. und 2 Volt bei 65°, so schlägt sich der größere Teil des Baryts im Anodenraum nieder [3]).

Baryumtetrachromit $BaO \cdot 4Cr^2O^3$ erhielt Dufau [4]) beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Teile Baryumoxyd und Chromoxyd in dem mit Baryumoxyd ausgefütterten elektrischen Ofen mittels eines Bogens von 300 A. und 50 Volt. Dasselbe bildet kleine, glänzende, grünschwarze Kristalle, die etwas härter als Quarz sind, dem hexagonalen System anzugehören scheinen und bei 15° das spez. Gew. 5,4 besitzen. Beständig gegen Säuren, hat die Verbindung Neigung, durch Oxydation in Baryumchromat überzugehen, weshalb man das Rohprodukt zur Entfernung desselben mit Salzsäure auskochen muß.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl^2$ entsteht nach Guntz Baryumchlorür Ba^2Cl^2.

Auch die Darstellung von **Strontium** ist noch nicht befriedigend

---

[1]) Bradley u. Jacobs, D.R.P. Nr. 111667 (1898).

[2]) Mourlot, Compt. rend. **126**, p. 643.

[3]) A. Brochet u. G. Ranson, Compt. rend. **136**, p. 1195 u. **1258** (1903); Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 531 (1903).

[4]) Compt. rend. **122**, p. 1125.

gelöst. W. Borchers und Lorenz Stockem geben für die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorstrontium einen Ofen an[1]), in welchem sie Strontium in Kugeln bis zu 10 mm Durchmesser erhalten haben. Das Strontium ist ein weißes Metall, weich wie Blei[1]). Rein erhält man dasselbe nach Guntz (l. c.) auf dem Umwege über das Amalgam.

Am glücklichsten ist man in letzter Zeit bei der Elektrolyse von Calciumhalogenen gewesen.

Moissan[2]) erhielt durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumjodid bei Dunkelrotglut **Calcium** in Kristallen; er verwandte dabei reines Nickel als Kathode und einen Graphitzylinder als Anode. Das Metall enthielt 98,9 bis 99,2 % Ca[2]).

Bela von Lengyel[3]) gewann Calcium von demselben Gehalt durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium.

Borchers und Stockem[4]) erhielten das Calcium als Metallschwamm, als sie elektrisch im Schmelzfluß gehaltenes wasserfreies Chlorcalcium mit einer kleinen Eisenkathode gegenüber einer großen Kohleanode bei mäßiger Rotglut der Schmelze elektrolysierten. Der Metallschwamm bildete eine derartig zusammenhängende Masse, daß man ihn mit Hilfe von eisernen Spateln aus der Schmelze herausheben konnte; er enthielt so 50 bis 60%iges Ca; durch Zusammenpressen in der Schmelze mit einer Zange konnte der Schwamm zusammengeschweißt und ca. 90%ig erhalten werden.

Kurt Arndt[5]) erhielt ebenfalls durch Elektrolyse von im Lichtbogen eingeschmolzenem, wasserfreiem Chlorcalcium, das dann durch die Stromwärme geschmolzen gehalten wurde, 99%iges Metall.

Die günstigsten Erfolge haben Ruff und Plato aufzuweisen. Dieselben geben folgende Arbeitsweise an[6]).

I. Für Versuche im kleinen. Man schmilzt ein Gemisch aus 100 Teilen wasserfreiem Chlorcalcium mit 16,5 Teilen Calciumfluorid zusammen und zerstößt die erkaltete Schmelze zu einem groben Pulver. Dieses wird in einem Porzellan- oder Kohletiegel von 4,5 cm Breite und 5,0 cm Höhe vor dem Gebläse eingeschmolzen und bei 800°, d. h. etwas oberhalb Rotglut, der Elektrolyse unterworfen. Als Anode dient ein 14 mm dicker Stab aus Retortengraphit. Die Kathode bildet ein Eisendraht von 2 mm Stärke. Derselbe wird zweckmäßig an einem Stativ befestigt, so daß er in jeder Höhe eingestellt werden kann. An ihm wird unten ein Stahldraht von 0,4 mm Dicke angebracht, welcher der erforderlichen Stromstärke von 8 A. so angemessen ist, daß er hellrotglühend wird. Er ragt nach unten ca. 2 mm über den dicken Draht hervor; dieses Ende wird so weit in die Schmelze eingetaucht, daß der dicke Draht die Oberfläche der letzteren noch nicht berührt. Die Elektrodenspannung beträgt 8 Volt. Als Stromquelle benutzt man am besten fünf hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Die Calciumteilchen schießen an den dünnen Draht der Kathode heran und schmelzen dort leicht zu einer Kugel zusammen. Wenn diese größer wird, steigt

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 759 (1902).
[2]) H. Moissan, Compt. rend. 126, p. 1753.
[3]) Chem. Zentr. 1898, II, p. 262.
[4]) Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 757 (1902).
[5]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 861 (1902).
[6]) Ber. deutsch. chem. Ges. 35, p. 3612 (1902).

die Stromstärke. Sie wird durch weniges Herausziehen der Kohle reguliert. Ist die Kugel groß genug, zieht man den Draht aus der Schmelze, die Kugel fällt ab, schwimmt ruhig auf der Oberfläche umher und kann mit einer Drahtöse leicht herausgezogen werden. — Bei gut innegehaltener Temperatur kann man so eine größere Anzahl schöner Kugeln erhalten. Nach ca. 1 Stunde tritt in Porzellantiegeln Silicidbildung ein, welche beim Arbeiten in solchen Gefäßen unvermeidlich ist und für kontinuierlichen Betrieb besondere Gefäße notwendig macht.

II. Für größere Versuche. Man schmilzt[1]) mit Hilfe eines Glühstäbchens aus Retortengraphit von 2 mm Dicke und 2,5 cm Länge unter Verwendung eines Gleich- oder besser Wechselstromes von ca. 45 A. und 60 Volt das auch oben verwendete Salzgemisch ein, entfernt dann rasch das Glühstäbchen, wodurch die untere Kohle aus dem Stromkreise ausgeschaltet wird, zieht die obere Kohle bis dicht an die Oberfläche der Schmelze und macht diese zur Anode eines Stromes von 30 Volt, während als Kathode ein Eisendraht von 2 mm Dicke dient. Letztere bringt man in Berührung mit der Schmelze und reguliert nun durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Kohle den Strom auf 18 bis 30 A. Es muß sich am Eisendraht alsbald ein Tropfen von geschmolzenem Calcium zeigen. Sollte derselbe nicht gleich auftreten, so hebt man den Draht für einen Augenblick aus der Schmelze. Um das abgeschiedene Calcium aus der Schmelze herauszunehmen, verfährt man im großen am besten ebenso, wie es unter I angegeben ist.

Soll an Stelle des Salzgemisches reines Calciumchlorid verwendet werden, so bleiben obige Arbeitsbedingungen im allgemeinen dieselben; doch muß, weil die Schmelze ziemlich leicht erstarrt, die Anode von Zeit zu Zeit soweit aus derselben herausgezogen werden, daß sich ein Lichtbogen bildet, welcher die Schmelze wieder auf die für die Elektrolyse erforderliche Temperatur bringt.

Calcium schmilzt unter 1 mm Druck bei 760° zu einer glänzenden Flüssigkeit; nach dem Abkühlen kann das Metall in Stücke zerschnitten werden. Rein ist es weiß wie Silber; es kristallisiert in hexagonalen Tafeln oder in Rhomboedern. D = 1,85; es ritzt Blei, aber nicht Calciumkarbonat[2]).

Calciumamalgam Ca^3Hg^4 stellte Ferrée durch Elektrolyse einer Lösung von kristallisiertem Chlorcalcium in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter Verwendung einer Quecksilberkathode mit einem Strom von 2,5 A. pro 1 qcm her. — Es ist eine graue, poröse Masse[3]).

Magnesium.

Der noch immer geringe Bedarf an Magnesium wird von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen und neuerdings von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron gedeckt. Das Ver-

[1]) Einen dafür geeigneten Apparat hat Muthmann angegeben. Ann Chem. 320, Tafel 1.
[2]) Moissan, Compt. rend. 127, p. 584.
[3]) Daselbst 127, p. 618.

fahren der Gewinnung ist das von Bunsen gelehrte, die elektrolytische Zersetzung von trockenem Chlormagnesium, nur daß statt dieses Salzes das natürliche Doppelsalz $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$, der Karnallit, nach dem Vorschlage Matthiessens (S. 226) verwertet wird[1]).

Bei der elektrolytischen Darstellung des Magnesiums scheidet sich dasselbe mit Vorliebe nicht in kompakten Stücken, sondern in Form zahlloser kleiner Kugeln ab, welche sich nicht oder nur mit den größten Schwierigkeiten vereinigen lassen und zu ganz beträchtlichen Stromverlusten Veranlassung geben. Diese Störungen bei der Magnesiumdarstellung haben nach Oettel[2]) folgende Gründe: Der Karnallit enthält als Verunreinigungen etwas Magnesiumsulfat und eine Spur Eisenoxyd; ersteres löst sich im Schmelzflusse auf und tritt mit dem elektrolytisch abgeschiedenen Magnesium in folgende Reaktion

$$MgSO^4 + Mg = 2MgO + SO^2.$$

Das Magnesiumoxyd überzieht die Metallkugeln mit einem dünnen Häutchen, und dieses verhindert das Zusammenschmelzen der Kügelchen.

Eine weitere Quelle von Störungen und Verlusten liegt in der Einwirkung von feuchten Feuergasen auf die Schmelze; wird dabei die Schmelztemperatur hochgehalten, so stößt der Karnallit dichte Nebel von Salzsäure aus, die Schmelze wird trübe, an der Kathode blitzen Flämmchen von Wasserstoff auf, und man erhält wenig oder gar kein Metall; ist die Schmelztemperatur niedrig, so scheint ein Oxychlorid $Mg{}^{OH}_{Cl}$ zu entstehen, welches mit Magnesium unter Wasserstoffentwicklung reagiert; elektrolytisch scheint dasselbe so zerlegt zu werden, daß sich an der Anode Chlor, an der Kathode Magnesiumoxyd abscheidet, so daß wiederum der oben erwähnte Uebelstand auftritt.

Endlich bedingt vorhandenes Eisenchlorid Stromverluste, indem dasselbe an der Kathode zu Eisenschwamm reduziert, nach der Anode gespült und hier wieder in Eisenchlorid umgewandelt wird, so daß es fortwährend an der Stromarbeit teilnimmt.

Demgemäß muß man aus dem Karnallit das Magnesiumsulfat entfernen und die Schmelze vor Wasserdampf schützen.

Zur Darstellung des Rohmaterials verfährt man daher zweckmäßig nach Oettel folgendermaßen: In einen geräumigen, im Windofen erhitzten Graphittiegel trägt man nach und nach käuflichen Karnallit ein und hält die Temperatur zunächst unter Rotglut. Während des Nachsetzens muß man zur Verhütung überhitzter Hohlräume die Salzmasse mit einem Stück Bogenlichtkohle öfter niederstoßen; ist der Tiegel genügend gefüllt, so rührt man eine geringe Menge Reduktionsmittel, wie Sägespähne, Zucker oder Mehl, ein und steigert die Temperatur allmählich, bis die Masse ruhig fließt; Kohlenoxydflämmchen zeigen den Reduktionsverlauf an

$$MgSO^4 + C = MgO + CO + SO^2.$$

Sobald eine Probe der Schmelze Schwefelsäure nur noch in Spuren anzeigt, hört man mit dem Rühren auf, läßt die Schmelze sich klären,

---

[1]) Journ. chem. Soc. 8, p. 107; s a. Fischer, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 28, p. 574 u. 30, p. 768.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 394.

hebt den Tiegel aus dem Feuer, schäumt die Kohle von der Oberfläche ab und gießt die klare Flüssigkeit unter Zurücklassung des aus Magnesiumoxyd bestehenden Bodensatzes in eine flache Form. Zu beachten ist, daß das Salz hygroskopisch und daher vor Feuchtigkeit zu schützen ist.

Die minimalen Mengen von Magnesiumoxyd, welche bei so gereinigtem Karnallit während der Elektrolyse noch auftreten können, stören entweder gar nicht oder lassen sich durch einen geringen Zusatz von Flußspat vollkommen unschädlich machen.

Man erhält unter diesen Bedingungen eine Stromausbeute von 90 bis 95%.

Dagegen wendet die Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen den Karnallit ohne verherige Reinigung an, sorgt aber durch Hinzufügung von Chlormagnesium, Chlornatrium oder künstlichem Karnallit zur Schmelze, daß diese etwa aus 41,66% $MgCl^2$. 32,66% KCl und 25,66% NaCl besteht. Während der Elektrolyse wird die Schmelze auf dieser Zusammensetzung durch jeweiligen Zusatz von Chlormagnesium erhalten. Ein Zusatz von Flußspat sorgt dafür, daß das Magnesium sich in zusammenhängender Form ausscheidet[1]). Die Elektrolyse der Schmelze wird wie folgt ausgeführt:

In einem Ofen stehen eine Anzahl Schmelzgefäße aus Metall (Kupfer, Eisen) oder aus Graphit, Porzellan etc.; die Gefäße aus Metall dienen gleichzeitig als Kathoden, andernfalls werden zylindrische Metallbleche als Kathoden eingehängt; zum Schutze gegen das Feuer sind die Porzellangefäße von Metallgefäßen umgeben. Die Schmelztöpfe sind mit einem Deckel bedeckt, welcher in der Mitte ein Loch hat, durch das ein am unteren Ende mit zehn schmalen Schlitzen versehenes Porzellanrohr gesteckt ist, welches die Kohleanode umhüllt; der Deckel trägt dann noch zwei Bohrungen zur Aufnahme von Rohren zur Zu- und Ableitung reduzierenden Gases[2]).

Borchers hält die Anwendung von reduzierenden Gasen bei der Elektrolyse von Karnallit für überflüssig. Er empfiehlt einen eisernen Schmelztiegel, der gleichzeitig Kathode ist, vorzuwärmen und während dieser Zeit in den Tiegel eine Holzkohle zu legen, um sein Inneres vor Oxydation zu schützen. Der Karnallit wird bereits geschmolzen in den Kathodentiegel eingetragen[3]).

Während der Elektrolyse setzt sich das Magnesium bei Dunkelrotglut in wachsenden Kugeln an die Kathodenwandungen.

Bei einer Stromdichte von 1000 A. auf 1 qm Kathode verwendet man eine Spannung von 7 bis 8 Volt.

Nach Beendigung der Elektrolyse gießt man die Schmelze in einen trockenen Eisenkasten aus, zerschlägt sie nach dem Erkalten und sucht die Metallkugeln aus; die größeren und reineren derselben werden in Graphittiegeln ohne irgend welchen Zusatz zusammengeschmolzen, während die kleineren und unreineren Stücke mit Karnallit eingeschmolzen werden. Dazu wird Karnallit im Eisentiegel geschmolzen und in die Schmelze das Rohmetall eingetragen; durch

---

[1]) D.R.P. Nr. 115015.
[2]) Gräzel, D.R.P. Nr. 26962 vom 9. Okt. 1883.
[3]) Borchers, Elektrometallurgie 1895.

eiserne Stempel wird das Magnesium zusammengedrückt und darauf die Temperatur gesteigert, bis das Metall in größeren Kugeln an die Oberfläche steigt, wo es mit siebartigen Löffeln geschöpft wird. Die so gewonnenen Metallmassen werden, um die letzten Schlackenteile auszusaigern, im Eisentiegel zusammengeschmolzen und in Barren oder Stäbe ausgegossen[1]).

Für kleine Versuche im Laboratorium oder in der Vorlesung empfiehlt Oettel (l. c.) folgende Versuchsanordnung: Ein geräumiger Porzellantiegel wird in der Mitte durch eine Scheidewand aus dünner Asbestpappe in zwei Kammern geteilt; diese Scheidewand wird, mit Ausnahme des oberen Teils, in der Höhe des künftigen Niveaus der Schmelze mit zahlreichen Sieblöchern versehen. An den Tiegelrand befestigt man mit Draht einen ca. 6 cm hohen Mantel aus Asbestpappe, welcher den Flammengasen den Zutritt zur Schmelze wehrt. Als Elektrolyt dient gereinigter Karnallit (s. o.); als Kathode ein im eintauchenden Ende blanker Streifen Schwarzblech von 15 bis 20 mm Breite; als Anode verwendet man sog. Dochtkohle (Bogenlichtkohle mit Graphitkern), deren Graphitkern auf einige Zentimeter Länge herausgebohrt und mit einem in diese Oeffnung eingeschobenen, entsprechend dicken Kupferdrahte zur Verbindung mit der Stromquelle versehen ist. Man arbeitet mit 3 bis 4 Akkumulatoren bei schwacher Rotglut, so daß der Schmelzpunkt des Magnesiums nicht zu weit überschritten wird (sonst kann das Magnesium kaliumhaltig werden). Zeigen die Magnesiumkugeln Neigung zum Ablösen, so gibt man eine Messerspitze Flußspat in den Kathodenraum. Nach Beendigung des Versuches zieht man Anode und Scheidewand heraus, gibt noch etwas Flußspat zu und rührt zur Vereinigung der Metallmasse mit der Kathode um.

Magnesium-Nickellegierungen, die bis 10% Mg enthielten, wurden von Alfred Coehn[2]) durch Elektrolyse der Lösung von Magnesium- und Nickelsalzen hergestellt. Der Magnesiumgehalt ist um so größer, je niedriger die Temperatur bei der Elektrolyse ist und je größer das Verhältnis Mg:Ni ist.

Von technischer Bedeutung sind die Magnesium-Aluminiumlegierungen von Mach, die als „Magnalium" bezeichnet werden (s. Aluminium).

Neutrales Magnesiumchromit, $MgCr^2O^4$, entsteht nach Dufau leicht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Magnesia und Chromoxyd in dem mit einer Magnesiaschicht ausgefütterten elektrischen Ofen; man läßt Ströme von 300 A. und 50 Volt 10 Minuten lang wirken. Durch Auskochen des Schmelzproduktes mit Salpetersäure und Abschlämmen des überschüssigen Chromoxydes erhält man das Chromit als schwarzgrünes, aus kleinen Oktaedern bestehendes Kristallpulver, welches härter als Quarz ist und das spez. Gew. 4,6 hat. Es ist indifferent gegen Schwefel und die Halogene, wird in der Hitze von Sauerstoff und Oxydationsmitteln kaum angegriffen, erweist sich aber weniger widerstandsfähig gegen Salzsäure, Flußsäure und Schwefelsäure.

Magnesiumkobaltit, $MgCoO^3$, erhielt Dufau durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Magnesia und dem doppelten Gewichte Kobaltsesquioxyd im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 300 A. und 70 Volt. Nach 10 Minuten war das Kobaltit als kristallinische, tief granatrote Masse gebildet; sie zeigte bei

---

[1]) S. a. Hilberg, D.R.P. Nr. 110403; M. Jaennigen, D.R.P. Nr. 80944; Die elektrolytische Zersetzung von Magnesiumalkali-Doppelsulfid in einer CS^2-Atmosphäre.

[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 591 (1902).

20° das spez. Gew. 5,06 und eine zwischen Flußspat und Glas liegende Härte. Beständig gegen Sauerstoff und Oxydationsmittel, wird es von Säuren, Halogenen etc. leicht angegriffen[1]).

Beryllium

läßt sich durch Elektrolyse reiner Halogensalze nicht gewinnen, da dieselben nach P. Lebeau[2]) den Strom nicht leiten. Lebeau verwendet daher die Doppelfluoride des Berylliums mit den Alkalien, und zwar bei starkem Strom $BeF^2 . 2NaF$, welches bei 350° schmilzt, bei schwachem Strom $BeF^2 . NaF$, welches bei schwacher Rotglut schmilzt.

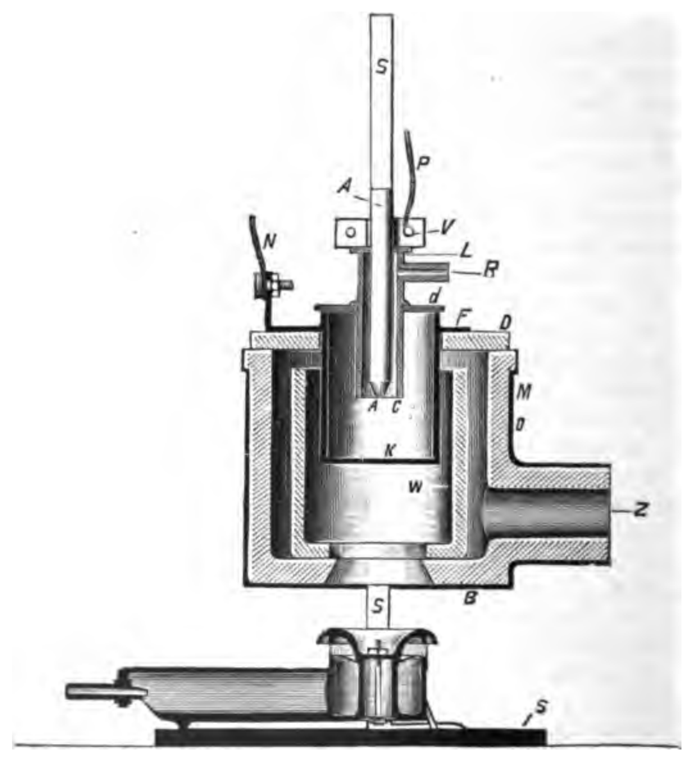


Fig. 260.
Gewinnung von Beryllium, Magnesium und Lithium nach Borchers.

Das Salzgemisch kann man durch Lösen der berechneten Mengen von Berylliumhydrat und Soda in Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung bereiten. Die im Platintiegel geschmolzene Salzmasse läßt sich in Glasgefäßen aufbewahren. Man elektrolysiert im Nickeltiegel, welcher als Kathode dient, bei schwacher Rotglut; als Anode verwendet man Graphitkohle. Man erhält so unregelmäßige Kristalle des weißen, sehr glänzenden Berylliums, welches durch kochendes Wasser isoliert wird.

---

[1]) Dufau, Compt. rend. **123**, p. 886 (1896).
[2]) Lebeau, Compt. rend. **126**, p. 744.

Elektrolysiert man im Kohletiegel unter Verwendung von geschmolzenen Metallen als Kathode[1]), so kann man Berylliumlegierungen erhalten.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Magnesium, Lithium und Beryllium aus ihren geschmolzenen Chloriden bezw. Doppelsalzen hat Borchers für Versuchszwecke einen Apparat konstruiert, welcher den in der Technik gebräuchlichen nachgebildet ist und von E. Leybold Nachfolger in Köln angefertigt wird. Derselbe wird durch Fig. 260 und 261[2]) veranschaulicht.

In den als Kathode dienenden eisernen Tiegel K ist als Anode ein von dem Porzellanrohre C umhüllter Kohlestab A eingehängt;

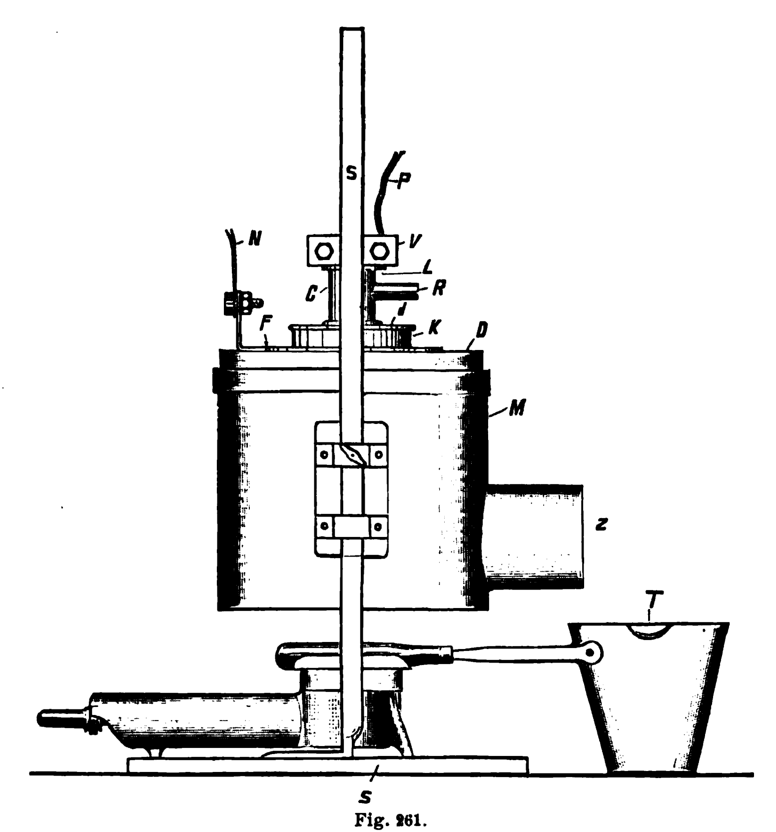


Fig. 261.
Versuchsapparat zur Gewinnung von Beryllium, Magnesium und Lithium nach Borchers.

letzterer wird in die mit dem Leitungsdrahte P verschraubte Klammer V eingeklemmt, durch den ringförmigen Porzellandeckel L gehalten. Das Porzellanrohr wieder wird durch einen Wulst von dem ebenfalls ringförmigen Porzellandeckel d getragen, während der Tiegel vermittels des Flansches F auf dem aus einer oder zwei Chamotteplatten ge-

[1]) S. a. Liebmann, D.R.P. Nr. 104632; nach Jahrb. d. Elektr. 6, p. 303 ergab eine Nachprüfung der Arbeitsweise nur negative Resultate.
[2]) Zeitschr. f. Elektrot. und Elektrochemie 1, p. 361.

bildeten Deckel D einer Perrotfeuerung ruht. Die Heizkammer derselben besteht aus einem weiteren, in den an einem Stative S verstellbar befestigten Eisenblechmantel M eingesetzten Chamotterohre O und dem Einsatz W aus feuerfester Tonmasse. Beide ruhen auf der mit einer zentralen Oeffnung versehenen Chamotteplatte B. Der Einsatz W soll die Heizgase eines beliebigen kräftigen Gasbrenners zunächst um die Tiegelwandungen nach oben führen, von wo aus sie dann in dem Zwischenraume zwischen W und O abwärts fallen, um schließlich durch den Fuchs Z zu entweichen. Ein nach oben gebogener Fortsatz des Flansches F ist durch Verschraubung mit der Leitung N verbunden.

Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel eine Zeitlang anwärmt, schmilzt man am besten in einem zweiten Tiegel T das zu elektrolysierende Salz ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen vorher gut gereinigten Tiegels R und ein Verbrennen der Anode A zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich entfernt werden muß, sobald die Schmelze fertig zum Eingießen ist.

Während der Elektrolyse setzt sich das Metall in fortwährend wachsenden Kugeln an die Tiegelwandungen, während das Chlor, in C emporsteigend, durch Rohr R abgeleitet wird.

Zink.

Die elektrolytische Zinkgewinnung hat bis jetzt noch zu keinen bindenden Resultaten geführt, obgleich die verschiedensten Vorschläge gemacht und versuchsweise ausgeführt worden sind.

Die älteren Methoden verwendeten als Elektrolyten eine Lösung von Zinksulfat, nachdem das Verfahren von Luckow, das Zink aus Gemengen von Blende mit Koks abzuscheiden[1]), sich als unbrauchbar erwiesen hatte.

Man röstete die Blende, führte sie dadurch in Zinksulfat und Zinkoxyd über und laugte mit verdünnter Schwefelsäure aus; die saure Lösung wurde nach Létrange mit Galmei neutralisiert und unter Anwendung unlöslicher Anoden von Kohle oder Blei elektrolysiert[2]). Létrange richtete nach diesem Verfahren eine Anlage zur Verarbeitung von Zinkasche in St. Denis ein, der dann eine zweite Anlage für silber- und bleihaltige Blende im Departement du Var folgte. Die Mitteilungen aus St. Denis klangen sehr günstig; der Verbrauch an Kohle zur Herstellung von 1 kg Zink sollte 2,1 kg betragen[3]), während er zu gleicher Zeit in den oberschlesischen Zinkhütten durchschnittlich 2 kg Reduktionskohle und 9,8 kg Heizkohle pro Kilogramm Metall betrug. Die bezüglichen Angaben waren aber zweifellos unrichtig[4]).

Im Jahre 1883 schlug R. P. Herrmann vor[5]), das Zink aus verdünnten schwefelsauren Zinkoxydlösungen mit Hilfe eines Zusatzes

---

[1]) Dinglers polyt. Journ. 1881, p. 242 u. 390.
[2]) Létrange, D.R.P. Nr. 21775 von 1881.
[3]) R. Kosmann, Berg- und Hüttenmännische Zeitg. 1883, p. 287.
[4]) Cf. F. Gautier, Génie civil 1883, 3, p. 160.
[5]) D.R.P. Nr. 24682, Kl. 40, von 1883.

von schwefelsauren Alkalien und Erdalkalien — und zwar Kalium, Natrium, Ammonium, Strontium, Magnesium, Aluminium —, welche einzeln oder auch in Mischungen untereinander angewendet werden konnten, auszuscheiden.

Kiliani kam bei seinen diesbezüglichen Untersuchungen zu dem Resultate, daß nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen und großer, mit der Konzentration abnehmender Stromdichten kompakte Zinkniederschläge und keine Wasserstoffentwicklung erhalten wird. Er verwendete eine Zinksulfatlösung von 1,38 spez. Gew. und Zinkelektroden und erhielt damit folgende Resultate[1]):

Stromdichten in mg Zn für Minute u. 1 qcm Kathodenoberfläche	Gasentwicklung auf 1,5 g niedergeschlagenes Zink in ccm	Beschaffenheit des Niederschlages
0,0145	2,40	Stark schwammig
0,0361	2,27	" "
0,0755	0,56	" "
0,3196	0,43	Der Niederschlag wird dichter, ist nur noch an den Rändern schwammig.
0,6392	0,33	Noch leicht abwischbar.
3,7274	—	Sehr fest und weißglänzend, an den Rändern knospenartig auswachsend.
38,7750	—	

Die bei großen Stromdichten erhaltenen Niederschläge waren zwar sehr fest, bildeten sich aber namentlich an den Rändern. Aus einer 10%igen Lösung war der Niederschlag am schönsten bei Stromdichten von 0,4 bis 0,2 mg Zink zu gewinnen; aus sehr verdünnten Lösungen wurde das Metall stets unter starker Wasserstoffentwicklung als Schwamm erhalten; außerdem schied sich bei geringen Stromdichten auch Zinkoxyd ab, aus einer 1%igen Lösung z. B. selbst mit einer Spannung von 17 Volt, wenn nur 0,0755 mg Zink pro Minute und 1 qcm Kathode niedergeschlagen wurde.

Ein Verfahren von Lambotte-Doucet, welches am Bleiberge zwei Jahre im Betriebe war[2]), extrahierte die gerösteten Erze mit Salzsäure, reinigte die Laugen durch Chlorkalk und Zinkoxyd von Eisen und elektrolysierte die neutrale Zinkchlorürlösung unter Anwendung von Graphitanoden und Zinkkathoden. Auch hier wurde der Betrieb als unfruchtbar aufgegeben.

Vorteilhafter schien der Vorschlag von Blas und Miest[3]), die Zinkblende bis zu ca. 5 mm Korngröße zu zerkleinern, unter Anwendung von 100 Atm. Druck in Metallformen zu Platten zu pressen, rasch abzukühlen und diese Platten als Anoden in die Bäder zu hängen — ein Verfahren, welches Marchese[4]) dahin abänderte, daß er statt der gepreßten Platten Blechkästen, die mit Erzen in Stücken oder Körnern gefüllt waren, als Anoden benutzte, während A. Thiollier[5]) das Erzklein zur Erhöhung der Leitfähigkeit noch mit Kohle mischte.

[1]) Kiliani, Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1883, p. 251.
[2]) F. Gautier, Génie civil 1882/83, 3, p. 159 u. 181.
[3]) Dinglers polyt. Journ. 1883, 247, p. 46.
[4]) D.R.P. Nr. 22429, Kl. 40, von 1882.
[5]) Amer. Pat. Nr. 272391 von 1882.

Auch Rösing verband die Erze mit dem positiven Pole, wandte aber als Bad eine sich fortwährend erneuernde Kochsalzlösung an[1]).

Zu den mannigfachen Schwierigkeiten, die Laugen in eine geeignete Form zu bringen, gesellt sich auch hier naturgemäß die der Ueberwindung der durch Polarisation entstehenden elektromotorischen Gegenkraft.

Luckow versuchte, dieselbe durch Einleiten von Schwefeldioxyd aufzuheben. Kosmann[2]) schlug die Ueberführung des Röstgutes in schwefligsaures Zink durch beim Röstprozeß entweichendes Schwefeldioxyd, Rontschewsky[3]) die Verwendung von Bleianoden und damit die Erzeugung von Bleisuperoxyd vor, welches sich bei Zusatz von etwas Chlorat zum Bade in einiger Enfernung von den Anoden bildet, so daß dieselben immer blank bleiben; Lindemann[4]) gibt Zinksulfid ins Bad und verwendet ebenfalls Bleielektroden.

Gunnar Elias Cassel und Fredrik A. Kjellin in Stockholm[5]) wählen Ferrisulfat als Depolarisator. Die Kathode besteht aus einer Zinkplatte, die Anode aus metallischem Eisen, beide voneinander durch eine poröse Wand getrennt. Die Kathode wird mit Zinkvitriollösung, welche durch Auslaugung von gerösteter Zinkblende mit Wasser gewonnen ist, die Anode mit Ferrisulfatlösung umgeben.

In ähnlicher Weise schlugen Siemens & Halske 1892 vor, Zinkvitriol und Eisenvitriol zu zersetzen, wobei Zink und Ferrisulfat resultieren, welches letztere zur Einwirkung auf Erz kommt und so wieder zur Anfangslauge wird.

Dazu ist aber zu bemerken, daß das Zink aus derartigen Lösungen nur so lange gut ausfällt, als sehr viel mehr Zink- als Eisenionen darin vorhanden sind; überschreitet das Verhältnis derselben zueinander einen bestimmten Wert, der durch das Verhältnis der Lösungstensionen der beiden Metalle gegeben ist, so scheidet sich das Eisen mit aus (Danneel)[5]).

Siemens & Halske haben daher nach einem anderen Elektrolyten gesucht und vorgeschlagen, die oxydischen Röstprodukte durch neutrale, warme Aluminiumsulfatlösung auszulaugen[6]). Unter Benutzung von unlöslichen Anoden sollte diese Lauge mit 3 Volt Spannung elektrolysiert werden. Einen Erfolg zeitigte auch dieses Verfahren nicht.

Die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen gab oft ungünstige Resultate, insofern sich das Zink nicht kompakt, sondern als grauer Schwamm an der Kathode absetzte. Die Ursache dieser Schwammbildung war längere Zeit Gegenstand des Streites. Siemens & Halske[7]) sahen sie durch das Auftreten von Zinkwasserstoff bedingt, während Kiliani, Nahnsen (s. u.), Mylius und Fromm (s. u.), sowie Pertsch[8]) sie durch Bildung von Oxyd erklärten. In Uebereinstimmung mit der letzteren Ansicht kamen F. Förster und O. Günther[9]) bei diesbezüglichen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß der Zinkschwamm

---

[1]) B. Rösing, Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1883, p. 179.
[2]) Kosmann, Sitzungsber. d. Ver. z. Beförderung d. Gewfl. 1892, p. 145. — Kosmann, Lange, Brieg, D.R.P. Nr. 57761.
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 21 (1900).
[4]) D.R.P. Nr. 81640 von 1894.
[5]) D.R.P. Nr. 67303 von 1892; cf. Danneel, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 142.
[6]) Engl. Pat. Nr. 1575 von 1896.
[7]) D.R.P. Nr. 66592.
[8]) D.R.P. Nr. 66185.
[9]) Förster u. Günther, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 16.

in neutraler oder schwach basischer Zinksulfat- oder Zinkchloridlösung entsteht, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, daß durch die Konzentration der an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksalz oder von Zinkhydrat überschritten wird. Scheiden sich diese Verbindungen neben Zinkmetall an der Kathode ab, so stören sie dessen Kristallisation und bewirken Schwammbildung. Vermieden wird die Bildung von Hydroxylionen durch dauerndes Sauerhalten des Elektrolyten und gleichmäßige, genügende Bewegung desselben. Wenn trotzdem Schwammbildung auftritt, so liegt das an lokalen Störungen an der Kathode, welche die Erfüllung der beiden Haupterfordernisse erschweren oder ganz unmöglich machen. Im Einklang mit dieser Auffassung über die Natur des Zinkschwamms begünstigen oder verhindern in neutraler Zinklösung neutrale Oxydationsmittel die Schwammbildung, je nachdem sie entweder eine Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration an der Kathode bedingen oder derselben entgegenwirken. Der erste Effekt wird herbeigeführt durch Wasserstoffperoxyd und Ammoniumnitrat; der letztere durch die Halogene[1]) und Ammoniumpersulfat.

Die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen hat bisher keinen technischen Erfolg zu verzeichnen gehabt.

Noch manche andere Vorschläge zur Gewinnung von Zinksulfatlaugen und zu ihrer elektrolytischen Zersetzung sind gemacht worden, doch können dieselben übergangen werden.

Mehrfach hat man versucht, die elektrolytische Zinkgewinnung aus alkalischer Lösung vorzunehmen, allerdings bisher ebenfalls ohne dauernden technischen Erfolg.

Wie oben erwähnt, hatte schon Herrmann Zinkalkalisulfatdoppelsalze zur Zersetzung empfohlen, weil dazu niedrigere Stromdichten ausreichten[2]). Sein Verfahren war aber aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar. Einmal ist die Leitfähigkeit der Bäder wegen der geringeren Löslichkeit der Doppelsalze kleiner als bei Anwendung einfacher Zinksalze; und zweitens ist das Zink in diesen Doppelverbindungen ein Bestandteil des Anions und wandert als solches mit $2SO^4$ zur Anode; das an der Kathode gefällte Zink wird durch einen sekundären Prozeß reduziert. Diese Eigentümlichkeit des Doppelsalzes hat praktisch sehr unangenehme Folgen, welche einen glatten Verlauf der Elektrolyse fast unmöglich machen[3]).

Arbeitet man behufs Metallabscheidung oder Raffinierung mit löslicher Anode, so tritt schon bei sehr geringen Stromdichten an der Anode festes Salz auf, welches schließlich den Stromdurchgang gänzlich hindert. Bei einer Anodenstromdichte von 500 A. auf 1 qm tritt bei Zinksulfatlauge von 30° Bé noch keine Kristallisation ein, während sie bei einer konzentrierten Zinkammoniumsulfatlauge schon bei Stromdichten von 75 A. pro Quadratmeter zu beobachten ist.

Das erklärt sich folgendermaßen: Zinksulfat zerfällt bei der Elektrolyse in

---

[1]) D.R.P. Nr. 66592.
[2]) D.R.P. Nr. 56700.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, p. 700.

$$ZnSO^4 = Zn^{\cdot\cdot} + (SO^4)''$$
$$(SO^4)'' + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Die spezifisch leichtere Schwefelsäure steigt in die Höhe.

Ein Alkalidoppelsalz, z. B. Kaliumzinksulfat, wird elektrolytisch unter gewöhnlichen Umständen zerlegt in

$$2K^{\cdot} \text{ und } (ZnSO^4, SO^4)'',$$

so daß auch bei unlöslicher Anode eine Anhäufung von Zinkvitriol an dieser statthat, welches die entstehende freie Säure mit zu Boden zieht. Die geringsten Konzentrationsänderungen, von denen die Eigenschaft des Zinkes, bald dem Anion, bald dem Kathion anzugehören, abhängig ist, beeinflussen diesen Prozeß, so daß ein Teil der entstehenden Säure nach oben, der überwiegende nach unten geht. Hiergegen hilft auf die Dauer keine noch so gute Zirkulation; nur Verdünnung führt zum Ziele, aber auf Kosten der Leitfähigkeit.

Nahnsen hat nun durch Versuche festgestellt, daß in demselben Maße wie Verdünnung, so auch die Temperatur eine Spaltung der Alkalizinkdoppelsalze herbeiführt, so daß sich die Elektrolyse vollzieht wie bei einfachen Zinksalzen, die Stromdichten aber wie bei den Doppelsalzen zur Anwendung kommen können.

Sein Verfahren [1], welches zu Betriebsversuchen auf den Hütten der „Schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb" geführt hat, wird wie folgt ausgeführt:

Man fällt durch Kalk Zink und andere Metalle aus den Rohlaugen, löst den Niederschlag durch den aus den Bädern abfließenden, sauren Elektrolyten, läßt die Lösung unter fortwährendem Einrühren von Zinkstaub durch flache Bottiche streichen, absetzen und darauf in die Bäder treten [2]).

Eine besondere Reinigung läßt Nahnsen den oberschlesischen Zinkerzen zu teil werden [3]). Danach muß bei blendehaltigem Materiale der Röstprozeß so geleitet werden, daß mehr Sulfat gebildet wird, als es gewöhnlich der Fall ist, worauf das Röstgut ausgewaschen wird. Bei dem durch Umrühren und Erwärmen unterstützten Waschprozeß setzt sich Zinkvitriol mit Kalk und Magnesia, soweit dieselben durch den Röstprozeß nicht schon sulfatiert sind, zu Gips und Magnesiumsulfat um. Letzteres wird ausgewaschen, während der Gips ohne Schaden im Röstgute bleiben kann.

Ist der Gehalt des Röstgutes an Zinksulfat größer, als obigen Umsetzungen entspricht, so wird dasselbe natürlich mit ausgewaschen und kann für kalk- und magnesiahaltige Galmeie verwendet werden, um diese beiden Bestandteile zu sulfatieren und unschädlich zu machen.

Will man sich diesen Röstprozeß, der nur auf Kosten der Oefen durchzuführen und daher kostspieliger als die übliche Röstung ist, ersparen, so kann man auch das gewöhnliche Röstgut verwaschen, muß jedoch dem Waschwasser eine erheblichere Menge Säure zusetzen; an Stelle der Säuren sind auch Zink- und Eisenoxydsalze verwendbar; beide werden mit Magnesia bezw. Kalk in gewöhnlicher Weise unter Abscheidung von Zink- oder Eisenoxyd zersetzt. Sehr empfiehlt sich

[1]) D.R.P. Nr. 70394, 71155, 77127.
[2]) D.R.P. Nr. 64252 u. 70394.
[3]) D.R.P. Nr. 77127.

zu diesem Zwecke der in den Kanälen der Röstöfen sich ansammelnde, stark zinkvitriolhaltige Flugstaub, welcher durch diesen Waschprozeß zugleich mit in eine für die Elektrolyse geeignete Form, in Zinkoxyd, übergeführt wird.

Dieses Auslaugen soll in derselben Weise bei kalk- und magnesiahaltigen Galmeien Anwendung finden.

Aus den Auslaugewässern läßt sich leicht das Cadmium, welches größtenteils in Lösung geht, durch Schwefelnatrium als Cadmiumsulfid gewinnen; und aus dem Filtrate davon kann das Magnesium abgeschieden werden.

Ein Eisenoxydgehalt der Erze macht der Elektrolyse keine Schwierigkeiten, da Eisenoxyd sehr leicht durch Zinkoxyd auszufällen ist. Eisenoxydul ist in Oxyd überzuführen.

Nach dieser Vorbereitung wird das Zinkoxyd in Zinkvitriol übergeführt, die Lösung gereinigt (s. o.) und mit einer bei ca. 50° gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Der Elektrolyt enthält je nach der Stromdichte 45 bis 90 g $ZnSO^4 + 7H^2O$ und 300 bis 150 g Alkalisulfat. Die Elektrolyse findet bei ca. 60° statt.

Noch bei 92° und einer Stromdichte von 100 A. auf 1 qm wurde bei Versuchen kompaktes Metall ohne Schwammabscheidung erhalten, obgleich an der Kathode Wasserdampfblasen aufstiegen.

Auf den Werken der „Schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb" zu Lipine O./S. war, wie gesagt, längere Zeit eine Versuchsanlage nach Nahnsen in Betrieb. Dieselbe war anfänglich nur für Raffinationszwecke in Tätigkeit und konnte pro Tag 12 Ztr. elektrolytisches Zink herstellen; später ist dann auch eine Versuchsanlage für direkte Verhüttung von Blende installiert und in Betrieb genommen worden.

Die oben näher skizzierten gereinigten und erwärmten Laugen zeigten eine Leitfähigkeit, welche 300 bis 400 % größer war als die reiner Zinksulfatlösungen bestleitender Konzentration.

Das abgeschiedene Zink war tadellos; es setzte sich gleichmäßig, fest, weiß und kristallinisch an die Kathodenmutterplatte an und zeigte einen Reinheitsgrad bis 99,98 % Zn. Der Bleigehalt schwankte zwischen 0,01 bis 0,03 %, ausnahmsweise nur erreichte er 0,04 % Pb.

Die Güte des Metalles war für raffiniertes wie direkt aus Blende abgeschiedenes Zink gleich groß.

Die größten Schwierigkeiten machte die unbedingt erforderliche, gleichförmige Bewegung des Elektrolyten; die Kosten des Verfahrens stellten sich zudem ganz außerordentlich hoch, so daß der Betrieb eingestellt worden ist.

In ähnlicher Weise wie Nahnsen reinigt Höpfner die Zinklaugen[1]); er laugt arme Zink-(und Blei-)erze mit Natron aus, führt die Lauge über Zinkstaub und darauf an den Kathoden vorbei, wo Zink sich abscheidet. Die Anodenräume enthalten Chloride, Karnallit und Endlaugen des Ammoniak-Soda-Prozesses; hier treten Chlor, und durch Diffusion von Alkali aus den Kathodenabteilungen auch Sauerstoffverbindungen des Chlors auf, die bei höherer Temperatur bis zum Chlorat oxydiert werden.

---

[1]) D.R.P. Nr. 62946.

Erwähnenswert ist das Patent von Nothmann[1]), nach welchem die Extraktion von Zinkerzen und die Fällung des Metalls in einem Apparate vorgenommen werden soll. Das gemahlene und, bei Zinkblende, abgeröstete Erz gelangt direkt in den Elektrolysierbottich, wo als Elektrolyt alkalische Laugen oder gelöste Neutralsalze (Ammonsulfat oder -Chlorid) sich befinden. Das Erz muß mit der Kathode in direkte Berührung kommen, dann wird das Zinkoxyd in demselben zu Metall reduziert, welches von der Alkalilauge gelöst und aus dieser in brauchbarer Form kathodisch wieder abgeschieden wird. Nur 1% Zink soll im Erz verbleiben. Peters[2]), der mit diesem Verfahren Laboratoriumsversuche gemacht hat, erhielt befriedigende Resultate.

Burghardt schmilzt schwefelfreies geröstetes Zinkerz mit Natron unter Zusatz von 3 bis 4% Kohlepulver, so daß sich Natriumzinkat bildet, welches ausgelaugt und elektrolytisch zerlegt wird. Die Anode besteht aus Eisen und hängt in einer mit Erzpulver gefüllten Tasche aus Asbesttuch; Auflösung von Erz und Abscheidung von Metall an der Kathode sollen gleichen Schritt halten, bis angehäufte Unreinigkeiten eine Leerung des Zersetzungskastens notwendig machen[3]).

Erwähnt sei die elektrolytische Gewinnung von Zink aus Zinkschaum nach dem Verfahren von Rößler und Edelmann. Dieselben erhalten dadurch, daß sie in auf 500° erhitztes, silberhaltiges Werkblei in Blei gelöstes Zink — oder umgekehrt — eintreten lassen, und eventuell noch ½% Aluminium zufügen, einen von Oxyd fast freien Schaum, den sie abschöpfen und aussaigern. Das dadurch gewonnene Metall enthält 20 bis 25% Silber neben Zink und etwas Blei; indem dasselbe als Anode in ein Bad gehängt wird, gestaltet sich die Elektrolyse ziemlich leicht, und es wird ein fast reines Zink gewonnen.

Auf der Königl. Friedrichshütte bei Tarnowitz, O.-S. wurden eine Zeitlang die nach Parkes gewonnenen **Zinksilberlegierungen** elektrolytisch verarbeitet. Das Parkes-Verfahren mußte dazu allerdings modifiziert werden, weil der halboxydische „Zinkschaum" sich nicht in Platten gießen läßt. Rößler-Edelmann hatten, wie oben angeführt worden ist, zur Verhinderung der Oxydation einen Zusatz von Aluminium empfohlen; auf der Friedrichshütte erreichte man den Zweck dadurch, daß man geschmolzenes Zink in das annähernd auf Rotglut erhitzte Blei rasch einrührte. Nach dem Saigern des Abhubes enthält die Zinksilberlegierung 7 bis 14% Silber. Nach Mitteilungen von Ernst Hasse, der eine genaue Beschreibung[4]) der Friedrichshütter Anlage gibt, war die durchschnittliche Zusammensetzung der Legierung etwa 11,32% Ag, 3,13% Pb, 6,16% Cu, 0,24% Fe, 0,51% Ni, Spuren von Arsen und Antimon und 78,64% Zn. Die daraus gegossenen Anodenplatten hatten etwa 1 cm Stärke und wogen 20 bis 30 kg; die Kathoden waren dünne Häute von Elektrolytzink. In jeder Zelle fanden 6 Anoden und 5 Kathoden in Abständen von 5 cm Platz. Der Elektrolyt bestand aus neutraler Zinksulfatlösung, die allmählich während des Betriebes schwach alkalisch wurde; die Temperatur wurde auf 15 bis 20° C. gehalten. Bei derselben wurde als geeignetster Konzentrations-

[1]) D.R.P. Nr. 118291 von 1898.
[2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **60**, p. 587 (1901).
[3]) D.R.P. Nr. 49682.
[4]) Ernst Hasse, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen **45**, p. 322 (1897).

grad der Lauge eine Dichte von 1,140 bis 1,160° Bé erkannt. Ging man darunter hinab, so wurde die Leitfähigkeit der Lösung zu schlecht, ging man darüber hinaus, so kristallisierten überall Klettersalze aus, die von den Leitungsschienen durch kein Mittel ferngehalten werden konnten. Als Zellen wurden viereckige Gefäße aus 25 mm starkem Kiefernholz von 750 mm Länge, 600 mm Breite und 700 mm Tiefe verwendet, die mit 2 mm-Bleiblech ausgeschlagen waren. Im Innern befand sich noch eine Auskleidung aus schwachen kiefernen Brettern angebracht, welche einerseits Beschädigungen des Bleibelages beim Hantieren mit den Elektroden verhindern, anderseits das Auftreten von vagabundierenden Strömen vermindern sollte. An der oberen Kopfseite wurde die Holzauskleidung einige Zentimeter von der Wandung abgerückt; in den hierdurch entstehenden Zwischenraum fiel die umlaufende Lauge, so daß sie in der eigentlichen Zelle aufsteigen mußte. Zum Ansammeln der Anodenschlämme ließen die Einsätze einen 15 cm hohen toten Raum frei. Die 8 Badzellen waren in 2 Batterien terrassenförmig aufgestellt, um den Laugenumlauf zu ermöglichen. Am unteren Ende jeder Batterie war eine „Reinigungstreppe" angebracht, über deren Stufen der Elektrolyt in beständigem, gleichmäßigem, dünnem Strome herabfloß, nachdem er die Bäder verlassen hatte. Auf der Treppe befanden sich Zinkblechabfälle und auf der obersten und untersten, zu Bassins ausgebildeten Stufe war etwas Zinkoxyd aufgegeben. Durch diese Vorrichtung wurden die Laugen immer wieder gelüftet, gereinigt und von während der Elektrolyse aufgenommenen fremden Metallen befreit.

Die angewandte Stromdichte betrug 80 bis 90 A. pro 1 qm Kathodenfläche bei 1,25 bis 1,45 Volt für jede Zelle. Es wurde aber auch schon bei einer Dichte von 30 A./qm ein tadelloses Zink erhalten. Die Anoden sind nach 4 bis 6 Tagen so weit zerfressen, daß sie zu zerfallen drohen; sie werden alsdann aus den Bädern gehoben, vom Schlamm sorgfältig befreit und wieder zu Anodenplatten eingeschmolzen. Die Kathoden bleiben nur 3 bis 4 Tage in den Bädern. Alle 8 bis 14 Tage wird der das Silber enthaltende Anodenschlamm herausgeschöpft. Dessen weitere Verarbeitung gründet sich [1]) auf die Beobachtung der Tatsache, daß die Sulfate der unedlen Metalle bei Rotglut ihre Schwefelsäure an metallisches Silber abgeben, während in der Kälte durch dieselben Metalle Silber aus seiner Sulfatlösung gefällt wird.

Der Anodenschlamm wird zur Entfernung von etwas Zink bezw. Zinkoxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und enthält dann 30 bis 60 % Silber (im Durchschnitt etwa 54,92 % Ag, 15,19 % Pb, 29,89 % Cu). Die Zinksulfatlösung wird auf Vitriol versotten, der alsdann dem Silberschlamm zur Sulfatierung zugemischt wird; dieselbe geht bei Rotglut vor sich, wobei gleichzeitig das Kupfer in Oxyd übergeführt wird. Das Röstgut wird in Säcke aus dichtem Nesselstoff gepackt, in hölzerne Lösebottiche gehängt und systematisch mit heißem Wasser ausgelaugt. Die Silbersulfatlauge wird durch Eisenabfälle entsilbert, das Zementsilber hydraulisch gepreßt, getrocknet und im Feinbrennofen eingeschmolzen.

[1]) Ernst Hasse, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 45, p. I. 322 (1897).

Die entsilberten Schlämme werden mit verdünnter Schwefelsäure entkupfert; die Kupfervitriollauge wird darauf durch Kupferblechabfälle von ihrem kleinen Silbergehalte befreit und durch Eisen Zementkupfer gefällt.

Die Restschlämme bestehen wesentlich aus Blei, enthalten aber auch noch Silber; sie werden beim Reichtreiben eingetränkt.

Nach dankenswerter Mitteilung der Verwaltung der Friedrichshütte verläuft der elektrolytische Prozeß, sobald für peinliche Reinhaltung des Elektrolyten gesorgt wird, glatt. Die Sulfatierung des Silbers im Anodenschlamm gelingt aber nicht annähernd vollständig, so daß ein namhafter Teil des Silbers in den Restschlämmen verbleibt. Seit Anfang des Jahres 1900 wurden daher die Anodenschlämme geröstet, gekugelt und dann durch verdünnte Schwefelsäure entkupfert; das aus der Lösung gefällte Zementkupfer enthielt noch rund 0,4% Ag. Die übrigbleibenden Schlämme wurden getrocknet und im englischen Treibofen eingetränkt. Der Vorzug dieses Prozesses beruhte auf der Entfernung des Kupfers, das beim Feinbrennen schwer zu beseitigen ist. Alles in allem war die Verarbeitung des Anodenschlammes sehr mühsam.

Das ganze Verfahren ist seit etwa 2 Jahren auf der Friedrichshütte eingestellt worden, weil seine Wirtschaftlichkeit an dem verhältnismäßig zu geringen Fall an Legierung im Zinksilberschaum scheiterte, so daß die Anlagen nur kurze Zeit im Jahre in Betrieb gehalten werden konnten.

Auf die Versuche von Mylius[1]) und Fromm zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zink sei verwiesen. Bei Anwendung von Platinelektroden und ganz schwach sauren Lösungen enthält das Zink stets geringe Mengen Platin, welche beim Uebergießen des Metalls mit verdünnter Schwefelsäure sogleich lebhafte Wasserstoffentwicklung veranlassen. — Bei der Anwendung von Zinkanoden bedecken sich dieselben, wenn die Verunreinigungen gering (ca. 0,01%) sind, nach einiger Zeit mit Metallplättchen, welche einen hohen Zinkgehalt aufweisen, aber die fremden Metalle eingehüllt zu enthalten scheinen. Bei größerem Gehalte an Verunreinigungen erscheinen die rückständigen Metallmassen an der Oberfläche der Anoden pulverig und fallen leicht ab. Es tritt Wasserstoffentwicklung ein, und die Oxydation des Zinks wird infolge von Lokalströmen so bedeutend, daß selbst Platten aus besseren Handelszinksorten nach kurzer Zeit zu Oxydpulver zerfallen.

Vielfach ist versucht worden, das Problem der elektrolytischen Zinkdarstellung durch **Elektrolyse von Chlorzink**, entweder in wäßriger Lösung oder im Schmelzfluß zu lösen, aber auch hier waren die Mißerfolge zahlreicher als die Erfolge. Immerhin ist wenigstens ein Erfolg auf diesem Wege erzielt, und zwar nach einem Verfahren von C. Höpfner[2]), welches in Winnington (England) von Brunner. Mond & Co. ausgeführt wird. Die gerösteten Erze werden in Chlormagnesium gelöst; die erhaltene Lösung von basischem Salz wird abgekühlt oder verdünnt, wobei sich Zinkhydroxyd abscheidet, das durch Kohlensäure in Karbonat übergeführt wird. Durch Behandeln dieses letzteren mit Chlorcalciumlösung (Abfalllauge vom Ammoniaksoda-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, p. **144** (1895).
[2]) D.R.P. Nr. 85812 u. 86153.

prozeß) wird Calciumkarbonat gefällt und Chlorzinklösung gewonnen, die, nachdem sie von anderen Metallen, die negativer als Zink sind, befreit worden ist, unter Anwendung unlöslicher Anoden elektrolysiert wird. Man gewinnt Chlor und Zink von 99,96 % Zn.

Um den Zinkgehalt armer Erze zu gute zu machen, hat Höpfner folgenden Weg eingeschlagen. Er röstet dieselben (Schwefelkies etc.), laugt sie dann mit der beim Rösten gewonnenen schwefligen Säure aus und bildet durch Zusatz von Chlornatrium Chlorzinklösung, die zur Elektrolyse kommt. Enthalten die Erze kleinere Mengen Blei, Silber oder Kupfer, so sind dieselben aus dem Laugenrückstand zu gewinnen; sind Blei und Silber aber in größeren Mengen vorhanden, so daß sie beim Rösten schädlich wirken oder zu Verlusten Anlaß geben können, so werden dieselben vor der Röstung mit 4%iger Kupferchloridlösung bei 60 bis 80° ausgelaugt. Sie gehen schnell in Lösung, während Zinksulfid fast gar nicht angegriffen wird[1]).

Matthes und Weber[2]) suchten durch chlorierende Röstung von armen Zinkerzen und Rückständen, Auslaugen des Röstgutes, Entfernen der Schwefelsäure durch Kalk und des überschüssigen Chlornatriums durch Kristallisation aus der konzentrierten Lösung zu einer für die Elektrolyse geeigneten Chlorzinklösung zu gelangen; doch ist das Verfahren nicht für die Praxis geeignet; ebenso hat sich ein Verfahren von Dieffenbach auf den Duisburger Zinkwerken nicht bewährt.

Ashcroft verarbeitete zinkhaltige Erze, indem er sie oxydierend röstete und mittels Eisenchlorid auslaugte. Er erhielt so eine Chlorzinklösung, welche er der Elektrolyse unterwarf. Anfänglich[3]) verwandte er dabei in zwei von drei Gefäßreihen Anoden aus Eisen und in der dritten Gefäßreihe unlösliche Anoden. Während dann in den ersten Bottichen Zink und Eisenchlorid entstanden, bildeten sich in den letzten Zellen Zink und Eisenchlorid, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

$$2\,ZnCl^2 + Fe^2 = 2\,FeCl^2 + Zn^2,$$
$$2\,FeCl^2 + ZnCl^2 = 2\,FeCl^3 + Zn.$$

Neuerdings[4]) ersetzt er die Eisenanoden durch solche aus Kupferstein oder Rohkupfer. Das in Lösung gegangene Kupfer wird elektrolytisch ausgefällt und dabei gleichzeitig die Eisenchloridlauge wieder gewonnen.

Der Prozeß wurde in großem Maßstabe zur Verarbeitung sulfidischer Erze in Cockle Creek (Australien) herangezogen[5]), aber nach kurzer Zeit wieder aufgegeben.

Gegenwärtig versucht Ashcroft nach Jos. W. Swan (l. c.) das Problem in der Weise zu lösen, daß er das gepulverte Erz mit geschmolzenem Chlorzink mischt, Silber und Blei nach der Chlorierung entfernt und die nur noch Chlorzink enthaltende Schmelze elektrolysiert.

Das Gelingen der Elektrolyse von schmelzflüssigem Zinkchlorid hängt zunächst davon ab, daß dasselbe gänzlich wasserfrei ist; andern-

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 8328.
[2]) D.R.P. Nr. 84579.
[3]) U.S.A.P. Nr. 546873 vom 24. Sept. 1895; Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 376.
[4]) Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 314.
[5]) Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 189 (1897).

falls bewirkt das zuerst abgeschiedene Zink Wasserzersetzung[1]) und Bildung von Zinkoxyd, dem sich das Zink später in feiner Verteilung beimischt. Durch Schmelzen des wasserhaltigen Chlorzinks ist das Austreiben des Hydratwassers nicht völlig zu bewerkstelligen, wohl aber gelingt das, wenn man beim Einkochen der Chlorzinklösung überschüssige Salzsäure zusetzt. So bereitetes Chlorzink gibt bei der Elektrolyse tadelloses Zink.

Die Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks[2]) (k, ausgedrückt in Ohm) ändert sich übrigens außerordentlich stark mit der Temperatur (t), und zwar um so stärker, je tiefer die letztere sinkt. Sie ist bei

t°	k	t°	k
700	0,460	400	0,026
650	0,354	350	0,0088
600	0,279	300	0,00186
550	0,180	250	0,000026
500	0,104	—	—
450	0,057	—	—

Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid E berechnet sich nach der Formel

$$E = \Sigma - i\,w$$

und wurde nach Versuchen von Lorenz[3]) zu 1,49 bis 1,50 Volt gefunden, wie folgende Tabelle zeigt:

Σ Volt	i A.	w Widerstand	Bemerkung		E Volt
0,85	0,00	1,7	keine	Zersetzung	—
1,00	0,00	1,7	„	„	—
1,25	0,04	„	schwache	„	1,18
1,50	0,04	„	„	„	1,43
1,75	0,15	„	deutliche	„	1,49
2,00	0,30	„	„	„	1,49
2,20	0,41	„	lebhafte	„	1,50

R. Lorenz[4]) hat ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem man die bleihaltigen Zinkerze (oder zinkhaltigen Bleierze) und zinkhaltige Rückstände aller Art in geeigneter Weise chloriert, und das so erhaltene Gemisch der Chloride im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse unterwirft.

Während des Prozesses hat man seine Aufmerksamkeit besonders auf die Regulierung der Temperatur zu richten. Dieselbe muß über dem Schmelzpunkte des Gemenges von Chlorzink und Chlorblei und des Zinks (bezw. Bleis), jedoch unter dem Siedepunkte des Chlorzinks liegen, sich also in den Grenzen von 450 bis 680° halten. Sobald die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen. Das an der Anode sich entwickelnde Chlor wird abgeleitet.

Man elektrolysiert fraktioniert und verwendet zunächst Spannungen von 0,4 bis 0,5 Volt. Es scheidet sich zunächst Silber, dann Blei ab.

---

[1]) Schultze, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, p. 323.
[2]) Schultze, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, p. 333.
[3]) Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, p. 272.
[4]) D.R.P. Nr. 82125; ausführliche Beschreibung der Versuche: Zeitschr. f. anorg. Chem. **10** (1895); Zeitschr. f. Elektr. **2**, p. 318 ff.; s. dazu Oettel, daselbst **2**, p. 395, Anm.

Da das Silber jedoch nur in geringen Mengen vorhanden ist und bei der für den Prozeß günstigsten Temperatur von 450 bis 680° noch nicht schmilzt, so wird die Elektrolyse im Anfangsstadium zweckmäßig so geleitet, daß gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Silber eine gewisse Menge Blei abgeschieden wird, welches sich mit dem Silber legiert und von den Elektroden in den Sumpf tropft. Man zieht öfter Proben, die auf ihren Silbergehalt untersucht werden; sobald keine nennenswerten Mengen Silber mehr fallen, wird die Bleisilberlegierung abgestochen. Als zweite Fraktion erfolgt reines Blei. Nach dessen Abstich besteht das nunmehr auskommende Metall aus der Legierung der letzten Reste Blei mit den anderen eventuell vorhandenen Metallen außer Zink, und es restiert schließlich reines Chlorzink, aus welchem durch Erhöhung der Spannung reines Zink gewonnen wird. Ueber die durch Metallnebel hervorgerufenen Stromverluste s. S. 289.

Mitunter scheint es wünschenswert, den Gang der Elektrolyse zu regeln; das geschieht durch geeignete Zuschläge, welche die Schmelztemperatur und die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten beeinflussen. Solche Zuschläge sind unter anderem Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Fluornatrium, Flußspat u. dergl. — Zur Verwendung in der Technik ist das Verfahren nicht gekommen, ebensowenig das Verfahren von Lyte, nach welchem geschmolzenes Chlorzink unter Verwendung von Kohle als Anode und von Zink als Kathode elektrolysiert werden sollte[1]).

Cadmium.

Das Cadmium läßt sich in sehr reiner Form durch Elektrolyse von Cadmiumsulfatlösungen gewinnen. Mylius und Fromm[2]) verwandten als Anoden Platten aus Rohcadmium und als Kathoden Platin- oder Cadmiumbleche, sowie pro Quadratzentimeter eine Stromdichte von 0,5 bis 1 A.

Die beim Zink so lästige Schwammbildung tritt bei der Elektrolyse der Cadmiumsulfatlösungen in weit geringerem Maße auf, wird aber ganz auch nur vermieden, wenn die Lösung schwach sauer gehalten wird. Ein gutes Durchmischen des Elektrolyten mittels kräftigen Rührwerkes ist zur Erlangung dickerer Platten unbedingt erforderlich. Die Kathodenplatten müssen ab und zu ausgewechselt werden, weil die Niederschläge leicht von einzelnen hervorragenden Kristallen rauh werden. Die elektrolytisch erzeugten Cadmiumplatten lassen sich von den Kathodenblechen sehr leicht ablösen. An den Anoden wird das locker daran haftende cadmiumhaltige Blei dann und wann abgestrichen.

Wird das elektrolytisch gewonnene Metall zusammengeschmolzen und im Vakuum sublimiert, so erhält man es in Form flacher Nadeln oder silberglänzender, sechsseitiger Tafeln, welche häufig zu rauhen Säulen vereinigt sind. Dieses Cadmium erweist sich gegen chemische Reagenzien als völlig rein.

Schwefelcadmium, Cadmiumgelb CdS kann man auf

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 618575 von 1899.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, p. 157 (1896).

elektrolytischem Wege darstellen, indem man eine Lösung von Kochsalz zwischen Cadmiumelektroden der Stromwirkung aussetzt und gleichzeitig Schwefelwasserstoff in die Lösung leitet. Je nach den Bedingungen, unter denen die Elektrolyse vollzogen wird, erhält man das Cadmiumsulfid in verschiedenen Farbentönen[1]).

Ch. Roepper und J. W. Richards stellen Schwefelcadmium dar, indem sie durch 10%ige Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Cadmiumelektroden einen Wechselstrom schicken. Jede Elektrode bildet, solange sie Anode ist, Cadmiumsulfid, welches bei dem Polwechsel durch den sich entwickelnden Wasserstoff abgestoßen wird, so daß die Elektrode stets blank bleibt[2]).

Quecksilber

läßt sich aus seinen Lösungen leicht elektrolytisch abscheiden (s. Analyse), doch hat diese Methode für die Gewinnung des Metalles keine Bedeutung.

Zinnober HgS kann nach folgendem Verfahren[3]) elektrolytisch hergestellt werden: In ein Holzgefäß von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe bringt man runde Platten, auf die man Quecksilber in einer 1 cm hohen Schicht ausbreitet. Diese Platten sind mit dem positiven Pole der Dynamomaschine verbunden. Am Boden des Gefäßes befindet sich eine galvanisch verstählte Kupferplatte als Kathode. Das Bad besteht aus einer Lösung von 8% Ammoniumnitrat und 8% Natriumnitrat. Ein mit Löchern versehenes Schlangenrohr führt in die Flüssigkeit einen konstanten Strom von Schwefelwasserstoff, wodurch rotes Quecksilbersulfid ausgeschieden wird.

Um das Einleiten des Gases zu umgehen, kann auch ein Bad folgender Zusammensetzung Verwendung finden:

Wasser	100 l
Ammoniumnitrat	4 kg
Natriumnitrat	4 „
Schwefelnatrium	4 „
Schwefel	4 „

Es genügt, die Platten mit Quecksilber zu versehen und den verbrauchten Schwefel zu ersetzen, um einen Zinnober von sehr schöner Farbe zu bekommen.

Kupfer.

Für die elektrolytische Gewinnung des Kupfers kommen drei Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen.
2. Die Gewinnung des Kupfers aus Steinen.
3. Die Gewinnung des Kupfers aus Legierungen.

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1894, p. 88.

[2]) D.R.P. Nr. 105007; s. a. Le Blanc, Kongreßnummer der Chem. Zeitschr., Leipzig 1903.

[3]) Lum. électr. 52, p. 376 (1894). — Elektroch. Zeitschr. 1894, p. 88.

I. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen.

a) Das Verfahren von Siemens & Halske[1]).

Das Kupfer wird aus Erzen, welche Schwefelkupfer enthalten, mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Ferrisulfatlösung in Lösung gebracht. Der Vorgang spielt sich im Sinne folgender Gleichung ab:

$$xH^2SO^4 + Cu^2S + 2Fe^2(SO^4)^3 = 2CuSO^4 + 4FeSO^4 + S + xH^2SO^4.$$

Die so erhaltene, aus Kupfersulfat und Ferrosulfat bestehende, saure Lauge gelangt in das Bad, und zwar zuerst an die aus Kupferblech bestehenden Kathoden; dieselben sind von den Kohleanoden durch ein nichtmetallisches Diaphragma oder Filter getrennt, um die Vorgänge in der die Anoden und in der die Kathoden umgebenden Flüssigkeit nicht zu beeinflussen. Bei der Elektrolyse wird nun ein Teil des Kupfers an der Kathode abgesetzt, während das zugehörige Ion SO^4 in den Anodenraum wandert, um hier das Ferrosulfat der durch das Diaphragma diffundierten, teilweise entkupferten Lauge in Ferrisulfat überzuführen. So spielt sich der elektrolytische Prozeß im Sinne der Gleichung

$$xH^2SO^4 + CuSO^4 + 2FeSO^4 = xH^2SO^4 + Cu + Fe^2(SO^4)^3$$

ab, wobei die ursprüngliche Lösungsflüssigkeit $Fe^2(SO^4)^3 + xH^2SO^4$ stets regeneriert wird. Sie wird erst aus dem Betriebe entfernt, wenn sie durch andere Metalle zu sehr verunreinigt ist.

Durch die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat an der Anode wird eine der hierbei entwickelten Verbindungswärme äquivalente Menge elektrischer Energie erzeugt, welche die durch Zerlegung des Kupfersulfats an der Kathode entstandene elektromotorische Gegenkraft zum Teil aufhebt. Die entwickelte Verbindungswärme für 1 Mol. Ferrisulfat beträgt in Kilogramm-Kal.

$$\begin{array}{rl} 224{,}88 & Fe^2(SO^4)^3 \text{ Kal.} \\ -\ 186{,}40 & (2Fe\,.\,SO^4) \text{ Kal.} \\ \hline =\ 38{,}48 & \text{Kal.} \end{array}$$

Die Zerlegungswärme für 1 Mol. $CuSO^4$ beträgt 55,96 Kal.; diese treten als elektromotorische Gegenkraft auf, der die 38,48 Kal. aus der Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat herrührenden entgegenwirken. Die elektromotorische Gegenkraft wird demnach nur 55,96 — 38,48 = 17,48 Kal. oder = 0,38 Volt betragen.

In den Erzen enthaltenes freies Kupfer und Kupferoxyd wird durch die Anfangslauge ebenfalls in Lösung gebracht; doch ist ein Gehalt an diesen Substanzen wenig erwünscht. Enthält das Erz nur Schwefelkupfer, so erhält man nach jeder Auslaugung stets Laugen gleicher Zusammensetzung an Kupfersulfat, Ferrosulfat und Schwefelsäure; ist dagegen Kupferoxyd vorhanden, so verbraucht dasselbe Schwefelsäure und Ferrisulfat zur Lösung, und es tritt eine mit fortgesetzter Elektrolyse zunehmende Verarmung an dieser wie an Eisen und eine Anreicherung an Kupfer ein, so daß, um Laugen vom richtigen Durch-

[1]) D.R.P. Nr. 42243 vom 14. Sept. 1886.

schnittsgehalte zu behalten, stets neue Mengen von Schwefelsäure und Ferrisulfat zugesetzt werden müssen.

Die Ausführung des Prozesses gestaltet sich folgendermaßen: Die

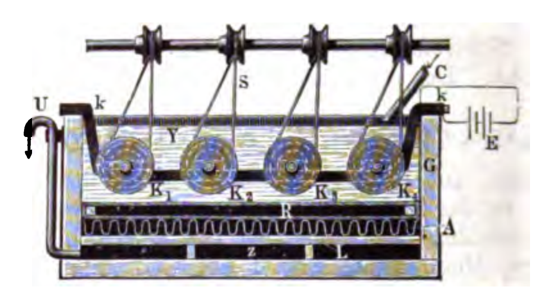


Fig. 262. Bad zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

Erze werden in geeigneter Weise zerkleinert und — nicht immer — einem Röstprozesse unterworfen, worauf sie in Kästen oder rotierenden

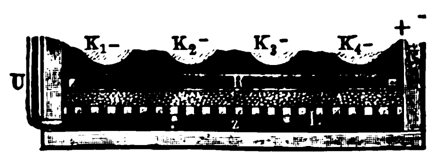


Fig. 263. Bad zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

Trommeln einer systematischen Auslaugung mittels Ferrisulfatlösung unterworfen werden; die Lösung wird den Kathoden zugeführt. Das



Fig. 264. Kathode zu obigen Bädern.

Bad stellt ein flaches Gefäß (Fig. 262 bis 265)[1]) aus Holz dar mit einem durchlöcherten Losboden, auf welchem die mittels isolierter Leitung mit dem Dynamo verbundene Anode A liegt. Dieselbe be-

[1]) Aus Schnabel, Metallhüttenkunde. Springer, Berlin 1894.

steht aus Retortenkohle in Gestalt von Platten oder von kleinen Stücken, welche letzteren eine aus durchlöcherten Bleiplatten bestehende Unterlage besitzen. Ueber der Anode befindet sich ein Filter R aus Filz oder einem anderen geeigneten Materiale und darüber der Kathodenraum, in dem eine Reihe mit Kupferblech beschlagener Trommeln

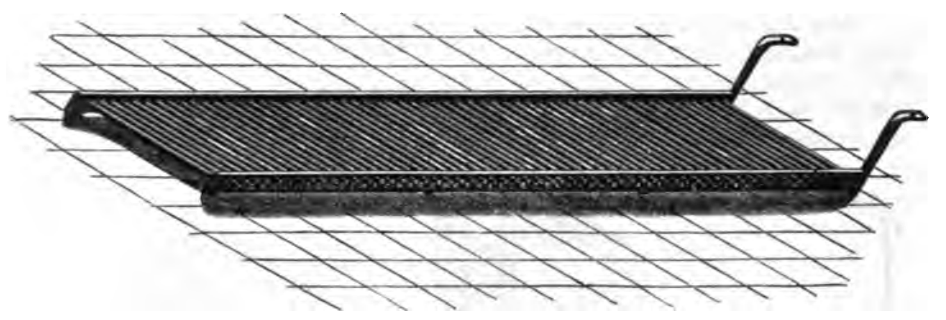


Fig. 265. Anodensystem zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

K_1 K_2 K_3 K_4, welche durch Kupferzapfen mit der Stromleitung k und durch diese auch untereinander verbunden sind, durch wasserfeste Schnüre S langsam in Rotation versetzt werden können, wodurch eine gleichmäßige Bewegung des die Trommeln ganz bedeckenden Elektrolyten erzielt wird. Die elektrolysierte Flüssigkeit tritt durch das Filter in den Anodenraum, durch den falschen Boden L in den Raum z und wird aus diesem durch das Rohr U fortgeschafft.

Der Betrieb wird so geleitet, daß Abfluß verbrauchter und Zu-

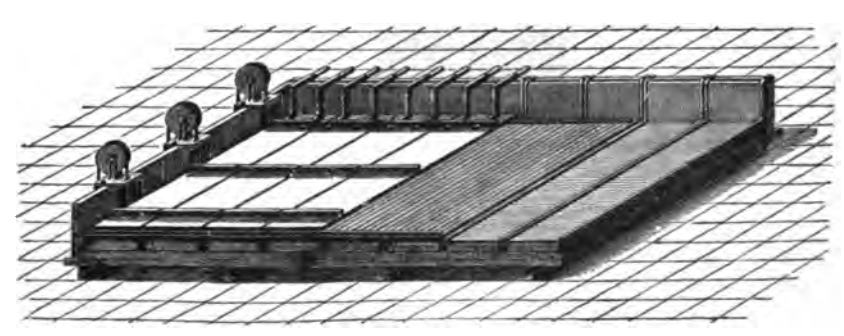


Fig. 266. Bad zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

fluß frischer Lauge gleichförmig erfolgt, so daß der Prozeß ein kontinuierlicher ist.

Der Richtung des Elektrolyten entgegen wird der Strom geleitet; er tritt durch isolierte Leitungen an die Anode, geht durch den Elektrolyten an die Kathodentrommeln und von hier durch die Schiene k entweder erst in andere Zersetzungszellen oder sogleich zur Maschine zurück.

An der Kathode verliert die Lauge ca. $^2/_3$ ihres Kupfergehaltes; das entsprechend frei werdende Anion (SO^4) besorgt im Anodenraume

die Rückbildung der Ferrisulfatlösung, die vermöge ihrer spezifischen Schwere zu Boden sinkt, zuerst abgehebert und den Lösevorrichtungen wieder zugeführt wird.

Der Prozeß arbeitet mit 0,7 Volt Elektrodenspannung und einer Stromdichte von 16 A. pro Quadratmeter.

Später sind die Apparate wesentlich verändert worden.

Das Auslaugen der Erze wird danach in rinnenförmigen, mit Bleiblech ausgekleideten Holzkästen von 4,5 m Länge, 0,75 m Breite und 1 m Höhe vorgenommen, in deren unterem Teile zwei horizontal liegende, mit Bleiblech überzogene, vierkantige Stahlrohre mit hölzernen Schaufeln als Rührer dienen. Lagerung und Antrieb der Rohre befinden sich

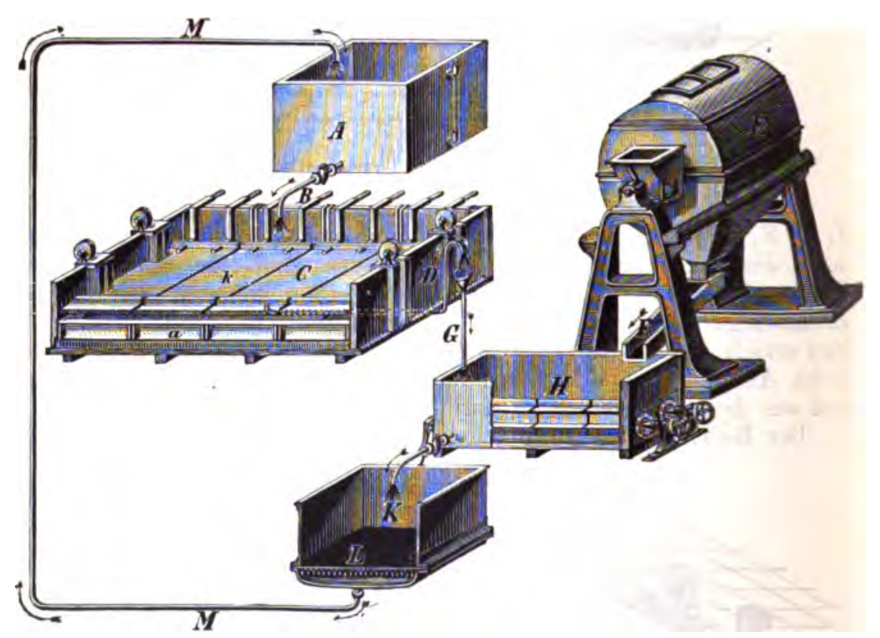


Fig. 267. Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

außerhalb des Kastens; oberhalb der Schaufelachsen ist ein Bleirohr gelagert zur eventuellen Erwärmung der Lauge. Zur Erschöpfung der Erze bis auf 0,1 bis 0,5 % Kupfer sollen ca. 10 Stunden erforderlich sein.

Die Anoden bestehen aus homogenen, runden Kohlestäben, welche zu je 109 Stück durch gut isolierte Bleiumgüsse zu einem Systeme von 1,6 m Länge und 0,405 m Breite miteinander verbunden sind. Die Stromzuführung erfolgt durch an einem Ende der Bleiumgüsse angegossene Bleistreifen (Fig. 265). Die Einrichtung der Bäder zeigt Fig. 266[1]).

Eine Zusammenstellung aller zur Ausführung des Verfahrens notwendigen Apparate zeigt Fig. 267[1]).

Die Schwierigkeit bei der technischen Durchführung des Ver-

[1]) Nach Schnabel, Handb. der Metallhüttenkunde. Springer, Berlin 1894.

fahrens besteht besonders darin, daß es kaum möglich ist, die notwendige gleichmäßige Zusammensetzung des Elektrolyten aufrecht zu erhalten.

b) Das Verfahren von Höpfner[1]).

Die in einer Kruppschen Kugelmühle zerkleinerten Erze (Schwefelkupfer) werden mit heißer Kupferchloridlösung in rotierenden Trommeln ausgelaugt, wobei sich Kupferchlorür bildet, das durch Chlornatrium oder Chlorcalcium in Lösung gebracht wird (s. a. S. 478). Aus rohen Rio Tintokiesen mit 3,37% Cu gehen in 4 Stunden 91% des Kupfers und nur 3% des Eisens in Lösung; nach längerer Laugezeit gelingt es, 98,5% des Kupfergehaltes herauszubekommen, während vom Eisen nur 4% in Lösung gehen. Diese Lauge, welche 150 g Kupfer im Liter aufnehmen kann, fließt an einer Reihe aus Kupferblech bestehender Kathoden vorüber, während sie auch gleichzeitig an den durch Diaphragmen abgesonderten Kohleanoden vorbeigeführt wird. Im Kathodenraume wird das Kupferchlorür in Kupfer und Chlor zerlegt; ersteres schlägt sich auf den Kathoden nieder, letzteres wandert zur Anode und oxydiert hier das Kupferchlorür zu Kupferchlorid, wodurch eine gewisse elektrische Energie erzeugt wird, welche die an der Kathode zur Geltung kommende elektromotorische Gegenkraft zum Teil aufhebt. Letztere gibt Höpfner zu 1,8 Volt, die durch Bildung des Chlorids aus Chlorür entstehende Energie zu 1 Volt an, so daß die Elektrolyse mit einer Polspannung von 0,8 Volt vor sich gehen soll. Dabei sollen durch eine Pferdekraft bei genügender Anzahl von Bädern und 10% Stromverlust in 24 Stunden 43,9 kg Kupfer niedergeschlagen werden.

Die Laugen verlassen den Kathodenraum fast kupferfrei.

Etwa vorhandenes Silber wird bei der Auslaugung der Erze ebenfalls in Lösung gebracht und wird zweckmäßig, ebenso wie Arsen, Antimon, Wismut, Eisen etc., *vor* der Elektrolyse der Flüssigkeit durch Zusatz von Kupferoxyd, Kalk oder dergl. ausgefällt[2]).

Die ausgelaugten Erze werden auf einem Nutschfilter abgesaugt. Dasselbe besteht aus einem offenen Oberkasten und einem geschlossenen Unterkasten, beide mit Blei ausgeschlagen und voneinander getrennt durch ein Siebblech mit darauf gespanntem Filtertuche; der untere Kasten kann mit einer Luftpumpe verbunden und evakuiert werden. Der ganze Apparat ist auf einem Untergestell drehbar gelagert, so daß das erschöpfte Erz ausgekippt werden kann.

Die im unteren Filterraume angesammelten Laugen werden in die Bäder geleitet, flache Holzkästen, welche innen mit asphaltierten Juteleinen ausgeschlagen sind; auf ihrem Boden liegen die Anoden und in bestimmter Entfernung darüber ein Leinwandfilter im Holzrahmen, welches den darüber befindlichen Kathodenraum abteilt. Als Kathoden dienen auf der unteren Seite mit Kupferblech ausgeschlagene Holzplatten. Der Elektrolyt im Kathodenraum wird in steter Bewegung gehalten.

---

[1]) D.R.P. Nr. 53782 vom 2. März 1888.

[2]) Jensch, Chem. Ztg. 1894, p. 1906, spricht über die mit dem Verfahren auf der Schwarzenberger Hütte im sächsischen Erzgebirge gemachten Erfahrungen.

Im Anschlusse an dieses Verfahren haben Coehn und Lenz[1]) Versuche zur Elektrolyse von Kupferchlorürlaugen ohne Diaphragma angestellt und sind dabei schließlich zu folgenden Resultaten gelangt. Als Zelle diente ein hoher Trog mit einer Zuflußleitung für das Kupferchlorür und einem Heberrohr zum Fortschaffen des Kupferchlorides, welches sich während der Elektrolyse bildete. Die Kupferkathode reichte etwa bis in die Mitte der Zelle, während die Kohleanode bis zum Boden derselben geführt war. Während der Elektrolyse trennt sich die Flüssigkeit bald in zwei scharf begrenzte Schichten, deren untere aus einer Kupferchlorid- und deren obere aus Kupferchlorürlösung besteht. Man kann sich den Prozeß durch die Formeln erklären:

$$1.\ Cu^2Cl^2 = 2Cu + Cl^2,$$
$$2.\ Cu^2Cl^2 + Cl^2 = 2CuCl^2.$$

Das Kupfer schlägt sich auf der Kathode nieder, Chlor geht zur Anode und erzeugt hier Kupferchlorid, welches an der Elektrode herabsinkt.

Die Kathode war kurz gewählt, weil es sich herausgestellt hatte, daß das im unteren Teile der Zelle auf ihr niedergeschlagene Kupfer durch die Chloridlösung wieder aufgelöst wurde.

Als zulässige Grenze der Stromdichte wurden pro Quadratmeter 20 A. gefunden; wichtig war die Konzentration der Lösung.

Durch Herausheben und Wiedereinsenken der Kathode fand kein Emporsteigen des Chlorides statt.

Erwähnt sei, daß nach Bodländer das Kupfer aus Cuprolösungen um fast 0,1 V. leichter ausfällt als aus Cuprilösungen.

Der schwierigste Teil ist bei dem Höpfnerschen (wie bei fast allen anderen) Verfahren die Herstellung einer möglichst reinen, für die Elektrolyse zweckmäßigen Lauge. Höpfner hat an der Lösung dieser Aufgabe lange gearbeitet.

Nach ihm[2]) erhält man eisenfreie Kupferchlorürlaugen für die Elektrolyse durch Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden oder deren Karbonaten, Entfernen des entstandenen Niederschlages durch Filtration, Ansäuern des Filtrates und Oxydation mit Hilfe von Sauerstoff, oder aber durch Behandeln der neutralen eisenhaltigen Lauge mit Sauerstoff oder Luft oder Kupferoxychlorür; hierbei fällt Eisenoxyd aus, und die äquivalente Menge Kupferchlorür wird in Kupferchlorid übergeführt:

$$2Cu^2Cl^2 + 2FeCl^2 + 3O = 4CuCl^2 + Fe^2O^3.$$

Um aus geschwefelten Kupfererzen eine zur Elektrolyse brauchbare Chlorürlösung herzustellen[3]), werden die gemahlenen, schwefelkupferhaltigen Erze und Hüttenprodukte durch eine erwärmte Lösung von Chlorcalcium-Kupferchloridlauge von ihren Kupfergehalten befreit. Sehr wichtig ist dabei der richtige Gehalt an Alkali- bezw. Erdalkalichlorid[4]), deren Konzentration nicht zu groß sein darf. Behandelt man ein Erz, welches Zn, Cu, Ag, Pb, Fe u. s. w. enthält, mit einer 60 bis 100° heißen Extraktionslauge, die genügend $CuCl^2$ enthält, so gehen

[1]) Coehn und Lenz, Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 25.
[2]) D.R.P. Nr. 67925.
[3]) Höpfner, D.R.P. Nr. 73179; s. auch D.R.P. Nr. 53782.
[4]) U.S.A.P. Nr. 704639 von 1899.

Zn, Cu, Ag, Pb, Fe als Chloride in Lösung. Beim Erkalten derselben scheiden sich AgCl und $PbCl^2$ teilweise aus. Das in der Lauge befindliche Kupferchlorür wird durch Chlor zu Chlorid oxydiert, das Eisen durch Cu^2Cl^2O gefällt, und die Lösung durch ZnO oder CO^2 völlig entbleit. Die abgezogene Lösung wird wieder zur Extraktion benutzt; vorzuziehen ist allerdings, eine an Kupferchlorid stärkere Lösung dazu zu verwenden. Die aus der Extraktion kommenden Laugen werden dann elektrolytisch von Zink und von Kupfer befreit.

Ein Teil des Kupferchlorürs wird durch Kühlen der Lösung abgeschieden und zu Kupferchlorid oxydiert, worauf es ein gutes Fällungsmittel für Eisen darstellt.

Unzweifelhaft hat die Gewinnung des Kupfers aus dem Chlorür viele Vorzüge im Vergleich zu anderen Darstellungsweisen; die Schwierigkeit der Durchführung des Verfahrens liegt auch weniger auf elektrolytischem Gebiete, als vielmehr in der Apparatur des Auslaugesystems und der Entkupferung der Erze.

Interessant sind in dieser Beziehung die Betriebsversuche in der Schwarzenberger Hütte im Erzgebirge über das geeignetste Holz für die Auslaugegefäße, die mit pitch-pine und mit härtester oberbayrischer Kiefer angestellt wurden, und bei denen die letztere den entschiedenen Sieg davontrug[1]).

2. Die Gewinnung des Kupfers aus Steinen.

Jakob Egli studierte das Verhalten einer Cu^2S-Elektrode in verschiedenen Elektrolyten[2]). Wurde dieselbe als Anode in schwefelsaure Lösung gebracht, so ging das Cu als Cupriion in Lösung, während der Schwefel sich als solcher abschied und Uebergangswiderstände veranlaßte, ohne bei technisch anwendbaren Stromdichten oxydiert zu werden. Die Klemmenspannung der Zelle unterlag starken Schwankungen. In salzsaurer Lösung entstehen Cupri- und Cuproionen, während der Schwefel durch das naszierende Chlor zu Schwefelsäure oxydiert wird. In alkalischer Lösung geht das Kupfer in Hydroxyd, der Schwefel in verschiedene Oxydationsprodukte bis zu Schwefelsäure über.

Wird das Schwefelkupfer Kathode, so entsteht an derselben in saurer Lösung Schwefelwasserstoff und Metall, in alkalischer Lösung geht der Schwefel als Ion in Lösung, und der metallische Bestandteil bleibt als Schlamm zurück[2])[3]).

Benutzt man Kupferstein als Anode des Stromkreises, als Elektrolyten eine saure Lösung von Kupfervitriol und als Kathode Kupferblech, so läßt sich durch den Strom das Kupfer an der Kathode abscheiden, während der Schwefel an der Anode zurückbleibt, das Eisen aber als Ferrisulfat in den Elektrolyten übergeht. Durch die bei der Auflösung des Kupfers und Eisens an der Anode erzeugte Energie wird die infolge der Zersetzung des Kupfersulfates entstandene elektromotorische Gegenkraft teilweise vernichtet.

Darauf beruht ein Verfahren von Eugenio Marchese, Ingenieur bei der „Società Anonima di Miniere, di Rame e di Elettro-Metallurgia“ in Genua, das Kupfer aus Steinen in reinem Zustande abzuscheiden und die Rückstände wie Silber, Blei zu gewinnen sucht.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Der Kupferstein wird geröstet und in Platten gegossen als Anode verwendet; als Kathode

---

[1]) E. Jensch, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 153.
[2]) J. Egli, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, p. 18 (1902).
[3]) Bernfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, p. 46 (1898).

dient ein dünnes Kupferblech. Den Elektrolyten gewinnt man durch Auslaugen eines anderen Teiles des gerösteten Steins mit verdünnter Schwefelsäure; er besteht wesentlich aus einer Lösung von Kupfersulfat und Ferrosulfat. Bei der Elektrolyse

$$CuSO^4 = Cu^{\cdot\cdot} + (SO^4)''$$
$$2FeSO^4 + (SO^4)'' = Fe^2(SO^4)^3$$

geht das Ferro- in Ferrisulfat über; die Lauge wird dann zum Lösen von Stein verwendet und dadurch wieder Ferrosulfat zurückerhalten, während im Stein vorhandenes Cu^2S und Cu^2O zu $CuSO^4$ oxydiert werden. Es entsteht so, wie bei dem Prozesse von Siemens & Halske, ein Kreislauf, bei welchem das Eisen die Rolle des Sauerstoffüberträgers spielt. Hat die Lösung so viel Eisensalze aufgenommen, daß Kupfersulfat nicht mehr gelöst wird, so läßt man dieselbe ab, entkupfert sie durch Schwefelwasserstoff oder Zementation und verarbeitet sie dann auf Eisenvitriol oder auf Schwefelsäure.

Das Verfahren ist versuchsweise von der „Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen" eingeführt worden und über die dort gewonnenen Betriebsergebnisse berichtet Ernst Cohen[1]) in einer Mitteilung, der die folgenden Angaben entnommen sind.

Man verfügte über Kupferstein von drei verschiedenen Konzentrationen; sie enhielten

Konz. I	II	III
7 bis 8%	15 bis 20%	ca. 50% Cu.

Von diesen konnte der zweite direkt zur Herstellung von Anoden verwendet werden; der erste wurde durch Rösten und Zusammenschmelzen mit kieselsäurehaltigen Stoffen angereichert, und der dritte fand seine Verwendung zur Herstellung von Laugen.

Die Anodensteine hatten im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Cu	15—16%
Pb	14 „
Fe	41—42 „
S	25 „
Ag	0,050 „

Die Dimensionen der Anoden waren 80 cm Höhe, 80 cm Breite und 4 mm Dicke.

Hergestellt wurden sie in der Art, daß man den geschmolzenen Stein aus dem Ofen in einen großen, eisernen Bottich fließen ließ, aus dem man ihn mit eisernen Löffeln in eiserne Formen schöpfte. Zum Zwecke der durchaus notwendigen, langsamen Abkühlung waren die Formen in die Erde eingelassen. Zur Zuleitung des Stromes wurde beim Guß ein Kupferstreifen von 2 cm Breite und 3 mm Dicke in die Platte hineingesteckt, der ungefähr bis zur Mitte reichte. Derselbe war außerhalb des Bades umgebogen und an der Hauptleitung, die aus einer Kupferstange von 3 cm Durchmeser bestand, mit einer Klemmschraube befestigt. Um ein Reißen der je 125 kg schweren Anoden

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1894, 1, p. 50.

zu verhüten, waren dieselben auf zwei Holzleisten gestützt, die unten das Bad entlang gezogen waren.

Die Kathoden bestanden aus Kupferblechen von 80 cm Höhe, 80 cm Breite und 1 mm Dicke. An dieselben waren oben vier Kupferstreifen von 2 cm Breite vernietet, die an einem Querstreifen, welcher an einer quer über das Bad gelegten Holzleiste entlang lief, befestigt waren. Dieser führte zur Hauptleitung, die ebenso wie diejenige der Anoden beschaffen war.

Die zu zersetzende Lösung wurde durch Auslaugen des Steines III mittels verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Dieselbe enthielt beim Eintritt in die Bäder im Liter ca. 27 bis 28 g Kupfer und ca. 15 g Eisen.

Die Anlage, welche im stande sein sollte, in 24 Stunden 500 bis 600 kg Kupfer auszubringen, bestand aus 56 Bädern, verbleiten Holzbottichen von 2 m 20 cm Länge, 1 m Höhe und 1 m Breite, welche terrassenförmig aufgestellt waren; vom Grunde eines jeden Bassins führte ein Rohr von 5 cm lichter Weite über den Rand des nächst tiefer stehenden, so daß die Flüssigkeit kontinuierlich in Bewegung war.

In jedem Bade befanden sich 15 Anoden und 16 Kathoden, in der Weise geordnet, daß je eine Kathode Anfang und Ende bildete, im übrigen Anoden und Kathoden abwechselten. Die Entfernung der Elektroden voneinander betrug je 5 cm.

Die elektrische Kraft lieferten zwei Dynamos von Siemens & Halske, welche bei 700 resp. 800 Touren 430 A. bei einer Spannung von 35 Volt ergaben. Die Stromdichte in jedem Bade betrug 30 A. pro Quadratmeter, die Spannung 1 Volt.

Die Rentabilität der elektrischen Kupfergewinnung begründet Marchese in folgender Weise. Er legt einen Stein zu Grunde mit der Zusammensetzung

Cu	15—20%
Pb	14 „
Ag	0,05 „

Aus einer Tonne Rohstein erhält er

150 kg Kupfer à 1,06 M.	= 159,00 M.
140 „ Blei à 0,20 M.	= 28,00 „
0,5 „ Silber à 145,80 M.	= 72,90 „
	Sa. 259,90 M.

Im Verkaufe erzielte der Stein, da nur sein Kupfer bezahlt wurde, pro Tonne 91,12 M., so daß sich bei Gewinnung aller Bestandteile für die Tonne Stein ein Gewinn von 168,07 M., auf die Tonne Kupfer ein solcher von 1120,50 M. berechnet.

Ferner berechnet er die Verzinsung, die das in den Bädern festgelegte Kupfer erfährt. Indem er 20 Anoden à 125 kg in jedem Bade und 58 Bäder annimmt, erhält er 145 t Anodenmaterial, welche einen Wert von rund 11 750 M. repräsentieren. Da aber die Anoden ihr Kupfer allmählich verlieren, so nimmt er als Durchschnitt die Hälfte als stets im Bade befindlich an = 6480 M.

An den Kathoden würde man täglich 580 kg in 58 Bädern produzieren. Da drei Monate nötig wären, um die Kupferkathode von der Dicke 0 auf die im Handelsverkehr übliche zu bringen, so stecken

in den Bädern, indem auch hier die Hälfte als stets im Bade befindlich angenommen wird, 26 100 kg Kupfer im Werte von 25 920 M. Der Kupfergehalt der Lösung ist so gering, daß er vernachlässigt werden kann.

Demnach müßten also bei einer Produktion von 210 t jährlich 32 400 M. an Kupfer in die Anlage gesteckt werden.

Da das elektrolytisch gewonnene Kupfer aber chemisch rein ist (zwei Analysen ergaben 99,98 bezw. 99,92 % Cu), würden für die Tonne 101 bis 113,50 M. mehr gezahlt werden als für das auf dem sonst üblichen Wege erhaltene. Bei einer Produktion von 210 t würde sich hieraus ein Gewinn von rund 24 500 M. ergeben, also für ein Kapital von 32 400 M. eine Verzinsung von 75 %.

Im Anfange des Betriebes funktionierten die Bäder vortrefflich, das abgeschiedene Kupfer war rein. Nach wenigen Tagen aber begann die Spannung zu steigen — in einzelnen Fällen bis zu 5 Volt —, die Elektrolyse wurde unregelmäßig und lieferte ein durch Sb, Bi, Pb, Fe, Zn, S verunreinigtes Kupfer. Als Grund dafür stellte sich heraus: 1. eine massenhafte Schwefelabscheidung an den Anoden, die den Zutritt des Elektrolyten zum Metalle hinderte; 2. verloren die Anoden durch das Herauslösen von Kupfer und Eisen ihre Festigkeit, bröckelten ab und riefen Kurzschlüsse hervor; 3. machte sich eine starke elektromotorische Gegenkraft bemerkbar, die auf Bildung von Bleisuperoxyd zurückgeführt wurde.

Eine Abänderung des Versuches wurde dadurch herbeigeführt, daß statt der löslichen Kupfersteinanoden unlösliche Bleiplatten als Anoden eingehängt wurden; dem Abscheiden von Bleisuperoxyd wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd vorgebeugt; die Resultate waren gut, das Kupfer enthielt 99,984 % Cu. Als Uebelstand machte sich nur bemerkbar, daß sich in der Lösung sehr viel freie Schwefelsäure bildete, so daß beim Extrahieren des Kupfersteins sehr viel Salze aufgenommen wurden, die schließlich im Bade auskristallisierten.

Auf denselben Werken wurden auch Versuche mit Kupferstein nach dem S. 473 beschriebenen Verfahren von Siemens & Halske gemacht. Dasselbe bewährte sich indessen nicht.

Es wurde deshalb mit einem Bade versucht, welches nach Art der Osmoseapparate konstruiert war. Es bestand aus 16 Zellen, die durch 16 Holzrahmen und 2 Schlußplatten in der Weise gebildet wurden, daß man zwischen je zwei Holzrahmen ein Blatt Pergamentpapier legte und die 16 Holzrahmen samt den 2 Schlußplatten durch ein eisernes Gewinde zusammenpreßte. Man erhielt so ein ziemlich dichtes, aus 8 Anoden- und 8 Kathodenzellen bestehendes Bad. Die Kathoden (Bleche) wurden durch Schlitze, die in den Oberleisten der ersten, dritten, fünften etc. Zelle ausgespart waren, eingeführt. Sie waren durch einen Querstreifen von Kupfer mit der Hauptleitung verbunden. Die Anoden bestanden aus Kohlestäben und wurden ebenfalls durch Oeffnungen in der Oberleiste eingebracht. Die Zirkulation des Elektrolyten wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. In den Seitenwänden der Holzrahmen waren 4 Kanäle ausgespart worden, je einer oben und unten. Von zweien derselben führten Seitenkanäle, die sich rechtwinklig abzweigten, in sämtliche Anodenzellen, von den beiden anderen in sämtliche Kathodenzellen, so daß zwei getrennte

Ströme von Lösungen durch das Bad geleitet werden konnten. Zur Bewegung der Flüssigkeit wurde den Anodenzellen Luft zugeführt durch kleine Glasröhrchen, deren jede Zelle 10 enthielt.

Das Verfahren scheiterte daran, daß die Anodenkohlen in den Bädern nach kurzer Zeit brüchig wurden, und das Pergamentpapier häufig durchriß.

3. Die Gewinnung des Kupfers aus Legierungen

ist die einzige, welche bis heute unbedenklich einen elektrolytischen Betrieb rechtfertigt; sie ist daher auch in einer stetig steigenden Anzahl von Werken in Europa und Amerika in Anwendung.

Das Verfahren beruht darauf, daß bei Verwendung der in geeignete Platten gegossenen Legierung als Anoden des Stromkreises, einer sauren Kupfervitriollösung als Elektrolyten, von Kupferblechen als Kathoden des Stromkreises und bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Kupfer der Anode aufgelöst und an der Kathode niedergeschlagen wird, während Silber, Gold und andere Metalle als Schlamm auf den Boden des Bades fallen.

Dagegen bleiben unter normalen Verhältnissen Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Aluminium, teilweise Arsen und Antimon in Lösung. Allmählich häufen sich aber die Verunreinigungen im Elektrolyten an und werden dann zu einer Gefahr für die Güte des Elektrolytkupfers; dieselben müssen daher möglichst unschädlich gemacht werden. Das geschieht auf verschiedene Weise[1]). In der Kupferhütte zu Baltimore wird periodisch $^1/_3$ der Hauptlösung abgezogen und auf Kupfervitriol verarbeitet; dieser Teil wird durch frische Lösung ersetzt und so der Gehalt des Elektrolyten an Verunreinigungen in zulässigen Grenzen gehalten. — Auf der Balbachhütte zu Newark wird ein Teil der Lauge auf Kupfer-Eisen-Nickelsulfat versotten; aus der Mutterlauge gewinnt man noch arsenige Säure und Schwefelsäure. — In Perth Amboy wird durch Einblasen von Druckluft in die Lauge eine möglichst vollständige Klärung derselben herbeizuführen gesucht, indem man von der Voraussetzung ausgeht, daß die Hauptmenge der eventuell das Kathodenkupfer verunreinigenden Metalle mechanisch abgelagert werde. Zur Gewinnung von Kupfervitriol aus der unreinen Lauge wird letztere zur Abstumpfung der Säure mit Kupferabfällen gekocht; die Mutterlauge des Vitriols wird mit Eisen entkupfert und gleichzeitig das Arsen gewonnen. — In der Chikagoer Kupferhütte wird die Vitriolmutterlauge eingedampft und so neben dem Rest des Vitriols arsenige Säure gewonnen, die durch Wasser extrahiert wird. Die Endlauge wird auf Schwefelsäure verarbeitet.

Mitunter richtet man das Bestreben auf Reinerhaltung des Elektrolyten durch Entfernung der Verunreinigungen aus denselben; die Chikagoer Hütte fand es für zweckmäßig, bei Anwesenheit von viel Arsen das Anodenkupfer mit Zinn zu legieren. Letzteres reduziert arsensaures Kupfer zu arsenigsaurem und soll mit diesem eine unlösliche, in den Schlamm gehende Verbindung liefern.

Eine der besten Methoden der Laugenreinigung besteht in der Behandlung der Lauge in besonderen Elektrolysierzellen, wodurch die

[1]) Titus Ulke, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 309.

Verunreinigungen auf Kupferkathoden gegenüber Bleianoden mittels eines Stromes ausgefällt werden, der zur Eisenfällung ungenügend ist. Die so gereinigte Lösung wird dann durch Zusatz von Wasser und Kupfersulfat auf Normalzusammensetzung gebracht und benutzt, bis sie mit Eisensalzen gesättigt ist. So wird sie schließlich auf Kupfervitriol versotten. Der Metallschlamm der Reinigungszellen enthält 40 bis 60% Cu und wird hüttenmännisch zu gute gemacht.

Am günstigsten ist es natürlich, wenn möglichst reines Anodenkupfer eine möglichst geringe Verunreinigung des Elektrolyten herbeiführt; so raffiniert die Anaconda-Hütte ein Anodenkupfer, welches 99,2 bis 99,5% Cu, 0,24% Ag, 0,02% As, 0,01% Fe, 0,007% Sb neben O und S und Spuren anderer Metalle enthält. Dabei bleibt die Badflüssigkeit lange brauchbar. F. Haber berichtet[1]), daß der Gehalt an Eisen, der im Januar 1900 nach dem Mittel von 16 Analysen 0,091% Fe betrug, bis zum Juni 1901 auf nur 0,296% Fe gestiegen war; der Gehalt an Antimon war von Januar 1900 bis August 1902 von 0,14 bis auf 0,31% Sb und der Gehalt an Arsen in derselben Zeit von 0,07% auf 0,05% As gegangen. Die beiden letzteren gehen unter gewissen Bedingungen zur Kathode und erzeugen die gefürchteten braunen Arsen- und Antimonstreifen auf dem dadurch spröde werdenden Elektrolytkupfer. Ein kleiner Zusatz von Salzsäure oder Chlornatrium — der Gehalt an gebundenem Chlor darf 0,006% nicht übersteigen — verhindert das Auftreten jener Streifen vollständig; wird der Chloridgehalt im Bade höher, so äußert er auf die Beschaffenheit des Kupfers einen nachteiligen Einfluß, indem sich dasselbe nadelförmig abscheidet[1]).

Die Beschaffenheit des Kupferniederschlages ist vor allem abhängig von Stromdichte, Temperatur und Zusammensetzung der Lösung[2]). Sandiges und schwammiges Kupfer tritt namentlich dann auf, wenn die Konzentration der Lösung an der Kathode gering geworden ist. Wahrscheinlich rührt diese abnorme Beschaffenheit von der Gegenwart ziemlich großer Mengen eines Gemisches von Wasserstoff mit Kohlensäure im Kupfer her. Die Festigkeit des Kupfers steigt mit der Konzentration der Lösung; die Zähigkeit desselben ist am größten, wenn die Elektrolyse bei 40° ausgeführt wird, und ist bei niederer und bei höherer Temperatur kleiner; die Festigkeit dagegen steigt mit der Badtemperatur. Mechanisch bearbeitetes Kupfer hat höhere Festigkeit und Zähigkeit als das direkt bei der Elektrolyse erhaltene Metall. Der Anodenschlamm enthält stets Kupferoxydul, und zwar um so mehr, je niedriger die Stromdichte und je höher die Badtemperatur ist. Einen eigentümlichen schädlichen Einfluß üben Spuren von organischen Verunreinigungen aus, die in das Bad gelangen. Der Kathodenniederschlag erhält dabei eine prachtvolle Farbe, ist aber teilweise so spröde, daß er im Mörser gepulvert werden kann. Schon ein Kautschuküberzug zum Schutz der Aufhängebügel der Kathoden genügt, um der Lösung einen schädlich wirkenden Gehalt an organischer Substanz zu verleihen.

Anderseits können kleine Zusätze organischer Substanz auch die Beschaffenheit des Elektrolytkupfers günstig beeinflussen. Swan

---

[1]) F. Haber, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 389 (1903).
[2]) F. Förster, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 508 (1899).

(l. c.) fand z. B., daß sehr kleine Mengen von Gelatine in verdünnter Salpetersäure zum Elektrolyten zugesetzt (1 Teil Gelatine auf 30 Millionen Teile Lösung) bei richtiger Temperatur und Stromdichte ein glattes, hellglänzendes, elastisches Kupfer anstatt des kristallinischen, biegsamen erzeugen. Ebenso kann durch winzige Fettmengen (Dumoulin-Prozeß) die Bildung eines direkt brauchbaren, feinkristallinen Kupfers herbeigeführt werden. Aber derartige organische Beimengungen dürfen nur minimal sein, sonst bewirken sie (auch die Gelatine) wie oben gesagt die Bildung eines harten, brüchigen Kupfers.

Mit fortschreitender Elektrolyse nimmt der Säuregehalt des Bades infolge Verbrauchs von Schwefelsäure ab; zunehmende Neutralität trägt zur Abscheidung verunreinigender Bestandteile, aber auch zur Bildung von Kupferoxydul an der Kathode bei. Das letztere ist auffällig; es findet seine Erklärung darin, daß der elektrische Strom im stande ist, an der Kathode zweiwertige Ionen in einwertige zu verwandeln und so Cuprosulfat zu bilden[1]).

Der von den Anoden abfallende Schlamm enthält immer metallisches Kupfer; stets tritt nach Wohlwill[2]) — auch bei Anwendung reiner Metalle und reiner Salzlösung — neben der elektrolytischen Auflösung der Anode auch eine mechanische Zerstörung derselben unter Bildung eines pulverigen oder körnigen Abfalles ein. Derselbe kommt dadurch zu stande, daß an der Anode Cuproionen gebildet werden, welche in Cupriionen und unelektrisches Metall zerfallen. Das letztere setzt sich in Form eines kristallinischen, mehr oder minder festhaftenden Niederschlages auf der Anode ab. Diese kristallinischen Teile lösen sich langsamer als der Kern der Elektrode und schützen die unter ihr befindlichen Teile der Elektroden vor dem anodischen Angriff, so daß Erhebungen entstehen, die schließlich unterspült werden und abfallen.

Was die technische Ausführung der elektrolytischen Kupferraffination betrifft, so sind bei derselben zwei verschiedene Formen zu unterscheiden. Bei der einen als „Multiplensystem" bezeichneten werden die Anoden und die Kathoden des einzelnen Bades in sich parallel geschaltet; bei dem zweiten „Seriensystem" sind zwischen einer Endanode aus Blei und einer Endkathode aus Kupfer zahlreiche Kupferplatten als Mittelleiter gehängt, die also stets auf einer Seite als Anode, auf der anderen Seite als Kathode fungieren. Das erstere System eignet sich besser für unreines Rohkupfer, und ist deshalb das weitaus verbreitetere, das letztere erfordert eine verhältnismäßig größere Reinheit des Anodenkupfers. Der zur Erhaltung einer gleichmäßigen Konzentration strömende oder durch Lufteinblasen lebhaft bewegte Elektrolyt besteht aus einer mit 9 bis 10% Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 15 bis 16% kristallisiertem Kupfersulfat. Das für die Elektrolyse inne zu haltende Temperaturoptimum liegt zwischen 43 und 52° C. Die Stromdichte wird in deutschen Raffinerien etwa zu 30 A./qm, in keinem der 23 europäischen Werke höher als zu 65 A./qm gewählt; in Amerika dagegen verwendet man viel höhere Dichten, beim Multiplensystem z. B. in Perth Amboy 151 A./qm, beim Reihen-

---

[1]) F. Förster u. O. Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, p. 106; Chassy, Compt. rend. 1894, p. 271.

[2]) Wohlwill, Verb. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1901, p. 152; Zeitschr. f. Elektr. **9**, p. 311 ff. (1903).

system in Baltimore 194 A./qm[1]). Je höher die Stromdichte, umso schneller verläuft der Prozeß, doch liefert niedrige Dichte ein reineres Kupfer.

F. Haber[1]) macht folgende Angaben über die Ausführung der beiden Verfahren in Nordamerika. In der Raffinerie der American Smelting Works in Maurer bei Newyork wird für das Multiplensystem das gepolte Kupfer direkt in mit Nasen zum Einhängen in den Bädern versehene Anoden gegossen und danach von einem Laufkrahn weitergeführt, der die Anoden eines Bades auf einmal und zwar in solcher Stellung trägt, daß, wenn er sich niederläßt und die Anoden ins Bad senkt, sie direkt in richtiger Stellung mit den richtigen Abständen für die Elektrolyse ins Bad kommen. Darauf holt derselbe Kran die dünneren Kathodenbleche aus Elektrolytkupfer, die vorher an kupfernen oder mit Kupfer überkleideten Eisenstangen aufgehängt sind, und senkt sie zwischen die Anoden herab. Dann wird der Elektrolyt zugelassen. Die Anoden sind 25 bis 31 mm stark. Die Bäder sind mit Blei ausgeschlagene Holzkästen. 408 Zellen sind zu je einer Gruppe vereinigt und verlangen 100 bis 110 Volt, so daß auf die einzelne Zelle mit allen Zuleitungen 0,245 bis 0,269 Volt entfallen. Jede Betriebsperiode dauert 28 Tage; am Ende derselben werden die nicht aufgezehrten Teile der Anodenplatten herausgehoben und eingeschmolzen; da der obere Rand mit den angegossenen Nasen von dem Elektrolyten nicht bedeckt wird, so ist der Anodenrest ziemlich groß, nämlich 20%. In Anakonda, wo die Anoden ähnlich wie die Kathoden an Querstangen mit Haken hängen, beträgt der übrigbleibende Rest 7%; Stromausbeute 95%.

Beim Seriensystem (auf der Baltimore Copper Rolling and Refining Co. in Baltimore) gehen die Kupferkuchen von der Gießmaschine durch einen Vorwärmofen, der sie wieder walzwarm macht, und wandern automatisch bewegt durch diesen hindurch und über die Walzenstrecke, bis sie als Streifen von 5 bis 8 mm Dicke, 30,5 cm Breite und mehreren Metern Länge daraus hervorgehen. Sie werden alsdann in Stücke von 61 cm Länge zerschnitten und durch ein Transportband einem Dampfhammer zugeführt, der mit einem Schlage jede Platte ebnet; alsdann werden an die weiter wandernden Platten zwei Holzleisten angeschoben, um ihnen Halt zu geben und den Abstand im Bade zu sichern. Der Rand jeder Platte wird auf der zur Kathode werdenden Seite mit Teer angestrichen, damit das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer nicht festwächst. Jedes Band empfängt 130 solcher Platten und dazu eine Endanode aus Blei und eine Endkathode aus Kupfer. Die Zellen sind aus Schieferplatten aufgebaut. Jede Zelle braucht 17 Volt Spannung, so daß von Mittelleiter zu Mittelleiter 0,13 Volt Spannungsgefälle herrscht. Eine Betriebsperiode dauert 12 Tage; von der Mutterplatte bleiben nur die beiden Randstreifen an den Holzleisten übrig, die nach dem Herausheben der Platten aus dem Bade leicht abgezogen werden können. Die Stromausbeute beträgt 90%.

Die Raffinationskosten hängen natürlich von vielerlei, namentlich auch von lokalen Verhältnissen ab. Sie belaufen sich pro metrische Tonne im Durchschnitt auf ca. 34,3 M.

---

[1]) F. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 387 (1903).

Der Anodenschlamm ist von sehr wechselnder Zusammensetzung. Edward Keller gibt folgende Analyse eines Schlammes im Quartalsmittel[1]):

	Ag	Au	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Se	Te	SO^4	H^2O	Fe
1a)	53,894	0,296	11,010	0,910	3,930	6,250	2,107	0,394	1,174	5,268	2,365	—
2a)	55,150	0,198	13,820	2,070	0,340	2,440	1,090	0,718	0,892	10,680	2,604	0,800

Die entsprechenden Kupferanoden enthielten folgende Mengen an Begleitmetallen:

	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Se + Te
1b)	99,3	0,0093	0,0320	0,0651	0,0585	0,0098
2b)	99,4	—	0,0035	0,0510	0,0180	—

An den Schlamm geben die Anoden vollständig ab: Ag, Au, Se und Te, die übrigen Bestandteile verteilen sich wie folgt auf Schlamm und Lösung:

	Anode 1b %	Vom ursprünglichen Gehalt der Anode gehen in den Rückstand %	in die Lösung %
Cu	99,3	0,07	99,93
Bi	0,0320	78,22	21,78
Sb	0,0651	61,14	38,86
As	0,0586	22,90	77,10

A. Hollard[2]) fand in vier Proben

Ag	25,816	36,521	36,480	46,580 %
Au	0,0337	0,0768	0,1020	0,1504 „
Cu.	18,475	24,042	18,516	18,475 „

Zur Bestimmung des Goldes erhitzt Hollard 12,5 g des getrockneten und gepulverten Satzes mit 50 g Bleiglätte, 10 g Salpeter, 25 g calcinierter Soda, 15 g geschmolzenem Boraxpulver in einem Tiegel sehr vorsichtig bis zum ruhigen Fluß, gibt dann auf einmal eine Mischung von 20 g Glätte mit 0,4 g Kohle zu und verarbeitet den Regulus auf trockenem Wege weiter.

Zur Bestimmung von Silber und Kupfer werden 5 g Substanz in Porzellanschiffchen im trocknen Chlorstrom erhitzt, wobei gleichzeitig mehrere Proben eingeschoben werden können. Aus dem Rückstand wird das Kupfer mit Salpetersäure gelöst und elektrolytisch gefällt. Das Chlorsilber wird mit Cyankalium aufgenommen und durch 24stündige Elektrolyse mit einem Strom von 0,05 A. gefällt.

Interessante Mitteilungen macht Titus Ulke[3]) über die elektrolytische Kupferraffination in den Vereinigten Staaten. Danach war 1892 die Weltproduktion nicht größer als 32000 Tonnen Elektrolytkupfer jährlich und repräsentierte das Ausbringen von 30 Kupferhütten. 1893 produzierten die Vereinigten Staaten etwa 37500 t Elektrolytkupfer oder 1/4 der ganzen Kupferproduktion der Vereinigten Staaten. 1894 stieg die Produktion daselbst auf 57500 t oder fast 1/3 der gesamten Kupferausbeute und erreichte 1895 und 1896 die Höhe von 87000 bezw. 124830 t, d. h. über die Hälfte der ganzen Kupferproduktion der Vereinigten Staaten oder beinahe 1/3 der Weltproduktion.

[1]) Edward Keller, J. amer. chem. Soc. 19, p. 778 (1897).
[2]) A. Hollard, Ann. chim. anal. appl. 4, p. 123; Chem. Centralbl. 1899, I, p. 1082.
[3]) Titus Ulke, Zeitschr. f. Elektr. 3, p. 425 (1897).

Im Jahre 1900 betrug die Weltproduktion an Rohkupfer 486084 t, wozu die Vereinigten Staaten 268787 t beitrugen; die 1901 veröffentlichte Schätzung des elektrolytisch raffinierten Kupfers gibt rund 172000 t für die amerikanischen Raffinerien, 37000 t für die 27 Raffinerien Englands und des europäischen Kontinents[1]). Deutschland besitzt 9 elektrolytische Kupferraffinerien[2]) und verbraucht jährlich etwa 50000 t Elektrolytkupfer, die zum größten Teil von Amerika bezogen werden.

Nach Titus Ulke[3]) liefert zur Zeit die Welt täglich 800,88 t Elektrolytkupfer, davon die Vereinigten Staaten 86,5%, England 8,8%, Deutschland 2,75%, Frankreich 1,6%. Die Vereinigten Staaten produzierten 1902: 283321,76 t Elektrolytkupfer im Werte von rund 290 Mill. M., dabei wurden als Nebenprodukte gewonnen 837 t Silber im Werte von 52 Mill. M. und 7,75 t Gold im Werte von 20 Mill. M. Augenblicklich sind 33 elektrische Raffinerien auf der Erde tätig.

Hier anzufügen ist noch die Besprechung des

Elmore-Verfahrens

zur Herstellung nahtloser Kupferröhren, indem dasselbe ebenfalls Kupfer von anderen Metallen, namentlich auch von Gold und Silber scheidet, die als Nebenprodukte gewonnen werden[4]).

Es dient dazu ein Rohkupfer mit 94 bis 96% Feingehalt, welches in Flammöfen von 4 bis 5 t Fassung eingeschmolzen und in flüssigem Zustande in ein unmittelbar vor dem Stichloche angebrachtes großes, bis zum Rande mit Wasser gefülltes Gefäß abgelassen und dadurch gekörnt wird. So kommt es in ausgepichte Holzbottiche von 4 bis 7 m Länge und 1 bis 2 m Breite in solcher Menge, daß es am Boden eines jeden Bottichs eine Schicht von 20 cm Stärke bildet; darauf kommt eine 3% Schwefelsäure haltende Kupferlösung. Ein 3 cm über den Kupfergranalien in Glaslagern ruhender eiserner oder besser kupferner Zylinder (Dorn) wird in ständige Umdrehung versetzt. Die Kupfergranalien werden mit dem positiven Pole der Dynamomaschine verbunden und bilden die Anode, während der umlaufende Zylinder, mit dem negativen Pole durch Schleifbürsten, welche auf den Dornkopf gesetzt sind, verbunden, als Kathode dient.

Die Bottiche sind in langen Doppelreihen hintereinander geschaltet, so daß der Strom bei der Anode des ersten Bottichs eintritt, in den Dorn übergeht, von dort durch die Schleifbürsten zur Anode des zweiten Bottichs u. s. f., endlich zur Maschine zurückkehrt.

Zwischen je zwei Bottichreihen ist eine Welle angebracht, welche durch Riemen und Ewardsche Gelenkketten die Dorne antreibt. Zwischen den Bottichen jeder Reihe liegen gußeiserne Gleitschienen, welche so lang sind wie die Bottiche und je einen parallel zur Längsachse der Bottiche verschiebbaren Schlitten tragen. Die Schlitten werden durch eine von Kegelrädern angetriebene Schraubenspindel verschoben; die Umkehrung der Bewegungsrichtung wird durch einen selbsttätigen Mechanismus besorgt; diese Umsteuerung ist nur am äußersten Schlitten

[1]) Swan, l. c.
[2]) Zeitschr. f. Elektr. 1899, p. 64.
[3]) Titus Ulke, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 51, p. 173 (1903).
[4]) Z. deutsch. Ing. 1894, p. 79. — Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 396; s. auch D.R.P. Nr. 77745 vom 4. März 1894; Engl. Pat. Nr. 8115 vom 24. April 1894.

jeder Reihe angebracht, die übrigen werden durch einfache Verkupplung mit dem ersten hin und her bewegt.

Lange, gußeiserne Arme, welche wagrecht über die Bottiche ragen und an den Schlitten festgeschraubt sind, dienen zur Befestigung und Führung eines Glättwerkzeuges. Dieses besteht aus einem prismatischen Achatstücke, welches durch elastischen Druck auf das im Entstehen begriffene rotierende Rohr gepreßt wird und infolge der hin und her gehenden Längsverschiebung der Schlitten, ähnlich wie das Werkzeug einer Drehbank, eine Schraubenlinie auf dem Rohre beschreibt. Die Niederschlagsschicht, welche sich bildet in der Zeit, welche der Achat zu einem Hin- und Rückgange benötigt, besitzt eine Dicke von $^1/_{300}$ mm.

Das Elmore-Verfahren gestattet die Anwendung einer Stromdichte von 600 A. pro Quadratmeter. Da sämtliche Bäder hintereinander geschaltet sind, so bedingt gleiche Stromdichte auch überall gleiche Kathodenfläche. Dies wird dadurch erreicht, daß von kleinen Röhren 2 bis 4 Stück in einen Bottich gelagert oder entsprechende Widerstände eingeschaltet werden. Die mittlere Stromstärke in einer Reihe von 40 hintereinander geschalteten Bottichen beträgt ca. 800 A. und die benötigte Spannung 40 bis 50 Volt. Unter der Voraussetzung, daß 1 A. in 1 Stunde 1,18 g Kupfer abscheidet, beträgt die theoretische Wochenproduktion für einen Bottich $168 \times 1{,}18 \times 800 = 158{,}59$ g. Bei einer Stromdichte von 200 A. pro Quadratmeter Kathodenfläche beträgt die für den Bottich benötigte Gesamtfläche $800 : 200 = 4$ qm. Nimmt man das spezifische Gewicht des Elmore-Kupfers zu 8,95, so ergibt sich die Dicke der in einer Woche erzeugten Niederschlagsschicht zu 4,46 mm.

Nachdem der Kupferniederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird der betreffende Bottich aus dem Stromkreise ausgeschaltet und die Lösung in einen tiefer liegenden Behälter abgelassen, in dem sich alle nicht in Lösung gegangenen Bestandteile der Anode, namentlich auch Gold und Silber, als Schlamm ansammeln.

Das Elmore-Verfahren wird angewendet in Leeds, Dives bei Le Havre und von der Elmores-Metall-A.-G. in Schladern a. d. Sieg[1]). Die letztere Gesellschaft hat 550 PS. Wasserkraft und 400 PS. Dampfkraft zur Verfügung und produziert z. Z. 1200 t pro Jahr.

Ein Verfahren von Thofern[2]), welches denselben Zweck verfolgt, leitet den elektrolytischen Flüssigkeitsstrom unter Druck auf die zu überziehenden Flächen. Der Elektrolyt wird nach dem unteren Teile des Behälters abgezogen, hierauf zu seiner Reinigung und um ihn auf die ursprüngliche Dichte zurückzubringen, in ein Reinigungsgefäß gedrückt und von neuem auf die Kathoden geleitet.

Von der Société des Cuivres de France wird die elektrolytische Niederschlagung und gleichzeitige Verdichtung von Kupfer (und anderen Metallen) auf sich drehenden Walzenkathoden bewirkt, indem diese, die obere auf der unteren ruhend, in dem elektrolytischen Bade angeordnet sind. Der Zunahme des Querschnitts der Kathoden während des Prozesses wird dadurch Rechnung getragen, daß die obere Kathode in nach oben offenen Lagern ruht[3]).

---

[1]) Cf. Elektroch. Z. 1894, p. 38.
[2]) D.R.P. Nr. 73563; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 329.
[3]) D.R.P. Nr. 81648 von 1894 u. U.S.A.P. Nr. 538359 von 1895.

Cowper Coles erreicht die für direkten Gebrauch des abgeschiedenen Kupfers notwendige Beschaffenheit desselben durch schnelle Rotation der Kathoden. —

Kupferoxyd CuO stellte Luckow [1]) dar. Als Elektrolyt dient eine 2%ige Lösung von 95% Borax und 5% Kochsalz. Die Elektroden sind Kupferbleche; die Stromverhältnisse sind auf 2 Volt und 0,5 A./qdm zu halten. Wasser und Luft sind während der Elektrolyse vorsichtig zuzuführen.

Basisches Kupferphosphat wird nach demselben Erfinder erhalten, wenn man zur Elektrolyse eine schwach alkalisch zu haltende $1^1/_2$%ige Lösung von 80% $NaClO^3$ und 20% Na^2HPO^4 verwendet. Man elektrolysiert mit einem Strome von 2 Volt und 0,5 A./qdm und führt allmählich Wasser, Phosphorsäure und Luft zu [1]).

Silber.

Die Gewinnung des Silbers auf elektrolytischem Wege schließt sich eng an die des Goldes an und soll dort gleichzeitig mitbesprochen werden. Hier sei nur ein Verfahren zur Raffination des Silbers von House und Symon [2]) kurz beschrieben.

Die Fig. 268 und 269 [3]) zeigen den dazu nötigen Apparat im Vertikalschnitt und im Grundriß mit Teilen im Schnitte. A ist das

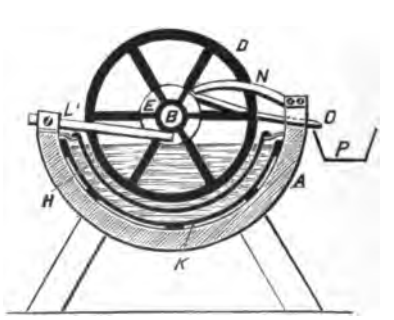


Fig. 268. Apparat zur Silberraffination: Vertikalschnitt.

Zersetzungsgefäß; die Welle B, welche durch die Riemenscheibe B' ihren Antrieb erhält, dreht sich in Lagern A'. Die Welle trägt die isoliert aufgesetzten, aus Segmenten bestehenden metallenen Büchsen E, auf denen die Elektrodenrahmen C D befestigt sind. In Vertiefungen der letzteren sind nun als Segmente einer kreisförmigen Scheibe, und zwar in Kontakt mit den Segmenten der Büchse E, die Elektroden eingefügt. Die Kathoden F bestehen aus versilberten Kupferplatten, die Anoden G aus dem zu raffinierenden Metalle. Unter jedem Elektrodenrahmen ist ein Kanevassack H oder ein anderer Behälter aus porösem Materiale aufgehängt, während unter jedem Paare der Reihe noch ein weiterer Sack K vorgesehen ist.

Die Metallarme L L' drücken gegen die Büchsen oder Kom-

[1]) Luckow, Zeitschr. f. Elektr. 3, p. 482.
[2]) Engl. Pat. Nr. 16002 von 1894.
[3]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 367.

mutatoren E und vermitteln so die Stromleitung zu und von den Elektroden.

Die Bürsten M sollen die Anoden rein halten, während die Abstreicher N das schwammige Silber in die siebartig durchlochten Gerinne O überführen. Von hier aus gleitet das Metall in das Gefäß P.

a bezeichnet die Stromzuleitungen, b die Stromableitungen. Abfallende Metallteile werden während des Betriebes in den Säcken H und K aufgefangen.

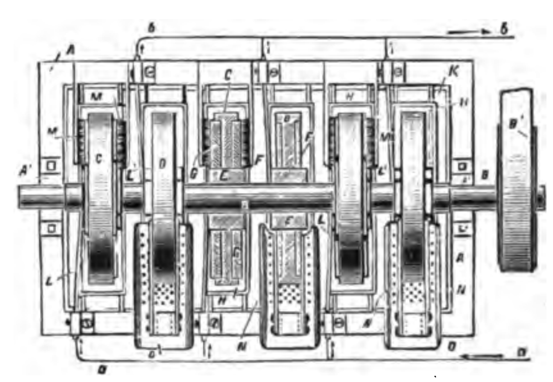


Fig. 269. Apparat zur Silberraffination: Grundriss.

Die Norddeutsche Affinerie in Hamburg raffiniert vom Abtreibeprozesse des Werkbleis stammendes Silber nach eigenem, von Wohlwill eingeführtem, aber nicht näher bekanntem Verfahren. Die Produktion beträgt jährlich 100000 kg Silber [1]).

Das sogenannte „Silbersuperoxyd", richtig benannt Peroxydnitrat, welches bei der Elektrolyse von Silbernitratlösung an der Anode entsteht, hat nach Sulc die konstante Zusammensetzung Ag^7NO^{11}; bei schnellem Erhitzen geht es unter Entbindung von Sauerstoff in die Verbindung Ag^7NO^6 und erst bei Rotglut in metallisches Silber über [2]).

Gold.

Bei der elektrochemischen Gewinnung von Gold hat man zu unterscheiden:

1. Die Abscheidung des Goldes aus Erzen.
2. Die Abscheidung des Goldes aus Legierungen.

I. Die Abscheidung aus Erzen.

Das wichtigste Verfahren ist das Cyanidverfahren, welches schon 1867 von Rae [3]) vorgeschlagen, aber nicht ausgeführt wurde und wohl in Vergessenheit geriet. Seine Verwertung verdankt es der 1887 von Siemens gemachten Beobachtung, daß Goldanoden, welche in einer Cyanidflüssigkeit standen, an Gewicht verloren.

[1]) Danneel, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 140 (1902).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, p. 89 u. 180; s. a. Mulder u. Heringa, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, p. 1.

[3]) Rae, U.S.A.P. Nr. 61866.

Das darauf gegründete Verfahren spielt sich in folgender Weise ab. Durch Einwirkung von Natrium — wozu die Hauptmenge des elektrolytisch gewonnenen Natriums verbraucht wird — auf Ferrocyankalium gewinnt man nach Erlenmeyer das sog. 100%ige Cyankalium gemäß der Gleichung

$$K^4FeCy^6 + Na^2 = 4KCy . 2NaCy + Fe.$$

Dieses dient zum Auswaschen der Gold führenden Erze, wobei das Gold in Lösung geht, und zwar nach Untersuchungen von G. Bodländer[1]) unter dem Einfluß von intermediär gebildetem Wasserstoffsuperoxyd. Der Prozeß wird durch folgende Gleichungen erläutert:

$$I.\ 2Au + 4KCy + O^2 + 2H^2O = 2KAuCy^2 + 2KOH + H^2O^2.$$
$$II.\ 2Au + 4KCy + H^2O^2 = 2KAuCy^2 + 2KOH.$$

Die Lösung findet danach unter Mitwirkung von Sauerstoff statt, weshalb man einen Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium, Natriumsuperoxyd, Chlorkalk u. dergl. vorgeschlagen hat; auch ein Gehalt an Cyanaten oder Cyanursäure soll die Lösung von Gold beschleunigen[2]).

Aus dieser Cyanidlösung wird dann das Gold elektrolytisch auf Bleiplatten niedergeschlagen, das Blei, welches 2 bis 12 % Gold enthält, in Barren geschmolzen und durch Abtreiben daraus das Gold gewonnen.

An erster Stelle ist hier über das Verfahren von Siemens & Halske zu berichten, welches auf den Werken der Rand Central Reduction Co., Worcester, Südafrika in Ausübung ist, und über welches ausführliche Mitteilungen[3]) vorliegen.

Die Erze, auf welche das Verfahren Anwendung finden soll, müssen frei sein von solchen Bestandteilen, welche Cyankalium zersetzen oder seine lösende Wirkung beeinträchtigen (Cu, Zn), bezw. diese müssen auf einfache Weise unschädlich gemacht werden können. Solche Bestandteile sind namentlich: freie Schwefelsäure, Ferro- und Ferrisulfat, unedle Metalle und solche Verbindungen derselben, welche sich in Cyankalium lösen.

Sind die schädlichen Beimengungen in Wasser löslich, so laugt man die Erze zur Vorbereitung mit Wasser aus, eventuell nach vorheriger Neutralisation mit Alkali oder Kalk.

Zu beachten ist, daß das Gold nicht in zu groben Körnern, welche sich nur langsam und unvollkommen lösen, vorhanden, sowie daß der Goldgehalt kein zu hoher sein darf; am besten eignen sich quarzige und pyritische unzersetzte Erze und Amalgamationsrückstände (Tailings) von mittlerem und geringem Goldgehalte in metallischer Form und in feiner Verteilung, die in ein feines Pulver verwandelt sind.

Die Anlage zerfällt in die Extraktionsanlage und die Fällungsanlage.

Die Extraktionsgefäße sind große eiserne Behälter von etwa 100 cbm Inhalt. Der Goldsand oder die Tailings werden in dieselben eingefüllt, mit der Cyankaliumlösung in besonderer Weise übergossen und durch Rührwerke in Bewegung gesetzt, was aber nicht immer

---

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1896, p. 583.

2) Mactear, Engl. Pat. Nr. 4004 von 1895.

3) Gernet, El. Rev. 1894, p. 1750. — Siemens & Halske, Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 532. — Chem. Industr. 1895, p. 91. — Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik (Transvaal) von Felix B. Ahrens. Stuttgart 1898. — S. B. Christy, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 57, p. 228 u. 59, p. 245.

notwendig ist. Die Cyanidlösung enthält 0,05 bis 0,8% Cyanid; zum Nachwaschen dient eine 0,01%ige Cyanidlösung und zuletzt Wasser. Die güldige Lauge gelangt dann in die Fällungsanlage, während der ausgelaugte Sand entfernt wird.

Die Fällungsbottiche sind ebenfalls aus Eisen gefertigt, außer bei kleinen Anlagen; doch sind sie viel kleiner als die Extraktionsbehälter, sie fassen ca. 20 cbm. Jede Zelle ist 6,379 m lang und 2,605 m breit. Die Anoden sind Eisenbleche von 2,135 m Länge, 0,915 m Breite und 2,3 mm Dicke; sie stehen auf Holzleisten, welche auf dem Bottichboden befestigt sind und werden außerdem in vertikaler Lage durch an den Wänden angebrachte Holzleisten gehalten. Da für den Erfolg des Verfahrens eine ständige Zirkulation der Laugen Erfordernis ist, so ist von den Eisenanoden jede zweite auf dem Boden aufstehend, so daß sie unter die Flüssigkeit taucht, während die dazwischenliegenden 2,6 cm über den Spiegel der Flüssigkeit emporgezogen sind, so daß die an einer Breitseite aufgegebene Lauge sich in der Längsrichtung der Kästen schlangenförmig durch die so gebildeten Abteilungen hindurchwindet. Um Kurzschlüsse durch das sich bildende Berlinerblau zu vermeiden, sind die Eisenanoden in Segeltuch eingehüllt.

Als Kathoden dienen dünne Bleibleche von 0,61 × 0,92 m, die zwischen zwei Eisendrähten ausgespannt und zu dreien an einem leichten Holzrahmen befestigt sind, der demgemäß 1,674 qm Oberfläche besitzt. In einem Bade hängen, zwischen den Anoden angeordnet, 87 solcher Rahmen, was einer Kathodenoberfläche von 145,64 qm pro Bad entspricht. Jedes Bleiblech wiegt 0,453 kg, so daß jedes Bad 118,25 kg Blei empfängt.

Seit 1897 sind die Bleiplatten vielfach mit bestem Erfolge durch frische Bleischnitzel ersetzt. Dadurch wird unter Ersparnis an Raum eine größere Kathodenoberfläche erzielt. Man verwendet dafür Fällungsbottiche, die 7,62 m lang, 1,22 m breit und 0,914 m tief sind, und hängt in jeden derselben 80 Eisenplatten von 1,22 m Länge, 0,762 m Breite und ca. 5 mm Dicke als Anoden; zwischen diese werden in Gestellen aus Eisendraht die Bleischnitzel als Kathoden gehängt, und zwar hält jede Kathode 2,725 kg Blei. Für 5000 t Tailings sind monatlich 2½ t Bleischnitzel erforderlich, während die Eisenplatten 3 Jahre lang Dienst tun können. Als elektrische Größen verwendet man pro Fällungsbottich 4 Volt und 100 A.

Die Hauptmenge des Goldes fällt ziemlich schnell aus, während die letzten Mengen ungebührlich langer Zeit bedürfen.

Eine Lösung von 3,86 g Gold und 0,004% Cyan wurde z. B. in einer Zelle mit 56 Platten der gewöhnlichen Dimensionen mit einer Stromdichte von 0,6 A. (pro Quadratfuß engl. = 0,092 qm) und einer Spannung von 4 Volt elektrolysiert; dabei ergab sich:

Nr. des Versuchs	Dauer der Elektrolyse	Gold in der Lösung nach der Elektrolyse	Cyan in der Lösung nach der Elektrolyse
1	3 Stunden	1,4 g	0,004 g
2	6 „	0,128 „	—
3	9 „	0,076 „	—
4	12 „	0,051 „	0,004 „
5	15 „	0,025 „	—
6	18 „	0,0128 „	0,004 „
7	21 „	0,0032 „	—
8	24 „	0,0000 „	0,004 „

Man wartet daher die quantitative Fällung des Goldes nicht ab, sondern führt die größtenteils entgoldete Lauge zu den Vorratsbottichen, wo sie wieder auf den nötigen Cyanidgehalt gebracht wird und in den Betrieb zurückkehrt.

Was den Verbrauch an Cyankalium betrifft, so wird dasselbe außer für Gold noch für andere Metalle in Anspruch genommen und außerdem durch die Luftkohlensäure zersetzt. Der Verbrauch stellt sich daher verschieden, je nach der Beschaffenheit der Erze und der Tailings. Bei den Tailings in Transvaal wurden in einer Anlage, welche per Monat 3000 t (engl.; 1 t engl. = 1016,06 kg) von ca. 8 g Gold per Tonne enthaltenden Tailings verarbeitet, 0,11 kg Cyankalium per Tonne Tailings verbraucht.

An Arbeitskraft wurden für jene Anlage verwendet zwei Aufseher und fünf schwarze Arbeiter; dann für die elektrolytische Goldfällung ca. 5 HP, für den Gesamtbetrieb 25 HP, einschließlich elektrischer Beleuchtung und elektrischer Kraftübertragung zum Betriebe der Rührwerke etc.

Die Anlagekosten werden von Siemens & Halske wie folgt berechnet:

Die Kosten für die Behälter und die Fördervorrichtungen der Extraktions- und der Fällungsanlage sind an verschiedenen Orten sehr verschieden; indessen lassen sich dieselben nach der Menge der Erze oder Tailings schätzen.

Man kann annehmen, daß jeder Extraktionsbehälter die täglich zu verarbeitende Menge Tailings enthalten muß und täglich einmal gefüllt und entleert wird, und daß drei bis sechs solche Behälter aufgestellt werden, je nach der Beschaffenheit der Tailings und der Anzahl der Laugungen.

Bei dem elektrischen Teile kann man sich auf die zum Betriebe der Fällungsanlage nötigen Dynamomaschinen mit Zubehör beschränken; indessen ist es zweckmäßig, elektrische Beleuchtung der ganzen Anlage und elektrische Kraftübertragung zum maschinellen Betriebe der Rührwerke und Pumpen hinzuzufügen.

Bei einer Anlage von 3000 t Tailings per Monat sind die Kosten der elektrischen Einrichtung ohne Fracht, Zoll und Montage ungefähr die folgenden:

Elektrische Einrichtung zum Betriebe der Fällungsanlage	5107,50 M.
„ Beleuchtung und Kraftübertragung	15322,50 „

Für Betriebskosten, Ausbringen und Rentabilität rechnen Siemens & Halske:

	per Monat	per Tonne (engl. = 1016,06 kg) Tailings
Aus- und Einfüllen der Bottiche (durch einen Unternehmer und dessen Arbeiter)	2553,75 M.	0,85 M.
Cyankalium	1532,25 „	0,51 „
Kalk	306,45 „	0,10 „
Soda	122,58 „	0,04 „
Bleiblech	286,02 „	0,09 „
Eisenblech	572,04 „	0,18 „
Weiße Arbeiter	1327,95 „	0,44 „
Eingeborene, Lohn und Nahrung	408,60 „	0,16 „
Kohlen	1164,51 „	0,39 „
Magazin und Generalunkosten	837,63 „	0,27 „
Zusammen	9112,78 M.	3,05 M.

Das Ausbringen betrug im Durchschnitt 70%.

Die Rentabilität zeigt folgende Rechnung:

Der Goldgehalt der Tailings betrug durchschnittlich 8 g per Tonne; da das

Ausbringen 70% betrug, so wurden ca. 16 kg Rohgold gewonnen, dessen Wert sich bezifferte auf

	37736,25 M.
davon ab die Betriebskosten	14198.95 „
so bleibt per Monat ein Betrag von	23534,30 M.

Von dieser Summe sind allerdings noch abzurechnen die Kosten der Tailings und das Gehalt des Betriebsleiters.

Gegenüber dem Siemens & Halske-Prozeß treten alle anderen elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung von Gold aus Erz stark in den Hintergrund.

Auch Eltonhead gewinnt Gold[1]) aus den Cyanidlösungen, doch benutzt er Anoden aus Blei und Quecksilberkathoden. Die Anwendung dieser letzteren wird von Gernet[2]) als unpraktisch verworfen, indem er ausführt, die elektrolytische Methode der Goldabscheidung erfordert ca. 10000 Quadratfuß (1 Quadratfuß engl. = 0,092 qm) Oberfläche; wenn die Grundflächen der Gefäße mit Quecksilber bedeckt werden sollen, so muß die Quecksilberschicht mindestens eine Stärke von ca. 6,3 mm besitzen. Das aber würde über 200 Kubikfuß (1 engl. Kubikfuß = 0,02831 cbm) Quecksilber, entsprechend einem Gewichte von 80 t repräsentieren.

Dem gegenüber lauten die Nachrichten über ein solches Verfahren, welches in der West Side-Grube der Tombstone Mill and Mining Company in Tombstone in Anwendung ist und zur Gewinnung von Gold- und Silberamalgam führt, ganz günstig. Es wird dort folgendermaßen gearbeitet[3]).

Das goldführende Gestein wird zerkleinert, gemahlen und in ähnlicher Weise wie oben beschrieben mit Cyankalium ausgelaugt. Die abfiltrierten Laugen werden mit dem Waschwasser den durch Scheidewände in 5 Abteilungen zerlegten Fällgefäßen zugeführt.

Am Boden jedes Fällbottichs befinden sich in jeder Abteilung den Längsseiten parallel verlaufende Rinnen von ca. 12,5 mm Tiefe, welche zur Aufnahme des Amalgams bestimmt sind und der durchfließenden Lösung eine bestimmte Richtung anweisen.

Die in der Mitte liegende Abteilung enthält die aus Blei hergestellte Anode und den stark alkalischen Elektrolyten. Die erstere ist an einem beweglichen Gestelle angebracht, so daß sie je nach Bedarf durch die an den Zellen befindlichen Schrauben höher oder tiefer gestellt werden kann.

Auf dem Boden des Gefäßes liegt als Kathode eine ca. 12,5 mm dicke Quecksilberschicht, in welche die betreffenden Scheidewände eintauchen; amalgamierte Kupferstreifen oder -Scheiben werden mit dem Quecksilber in Kontakt gebracht, resp. ragen über die Quecksilberschicht empor; auf ihnen schlägt sich das Amalgam nieder.

Man arbeitet mit Strömen von 100 bis 125 A. und niedriger Spannung.

Da sich an der Anode Gas ansammelt, so entsteht in der Flüssigkeit eine gewisse Bewegung, wodurch stets neue gesättigte Lösung des Elektrolyten zugeführt wird, so daß der Prozeß ohne Unter-

[1]) Elektrot. Anz. 1895, p. 125.
[2]) El. Rev. **97**, p. 1750.
[3]) Elektrot. Anz. 1895, p. 126. — Elektroch. Zeitschr. **1**, p. 249.

brechung fortdauert; man fügt nach Bedarf Goldlösung resp. Cyankalium hinzu und erhält so den erforderlichen Prozentgehalt konstant.

Sobald die Lösung das Quecksilber passiert, erteilt man der in der mittleren Abteilung befindlichen Flüssigkeit eine langsame Bewegung in der Längsrichtung, damit das Quecksilber sich ausbreitet und die Lösung in genügenden Kontakt mit demselben kommt. Es ist dabei nicht notwendig, daß das Gold (resp. Silber) auf einmal vollständig ausgefällt wird, da ja der Prozeß sich ununterbrochen wiederholt.

Die Kosten des Verfahrens sollen bei einem Verbrauch von 10000 t an Erzgestein pro Monat 2 M. pro 1 t nicht übersteigen.

Keith[1]) will auf folgendem Wege die Goldabscheidung aus Erzen bewerkstelligen:

Er laugt die Erze oder Rückstände mit einer Cyankaliumlösung von 0,1 bis 0,5% Kaliumcyanid aus, welcher per Tonne 0,6 bis 0,3 kg eines löslichen Quecksilbersalzes zugesetzt ist. Dadurch soll die Goldauflösung beschleunigt werden, indem das Gold das Quecksilbersalz zersetzt, so daß galvanische Elemente mit Gold und Quecksilber als Metallen entstehen, welche die Auflösung beschleunigen; dabei ist es vorteilhaft, die Lösung in beständige Bewegung während des Durchseihens oder Laugens zu setzen, so daß frische, an Cyanid nicht erschöpfte Lösung mit dem Golde beständig in Berührung kommt; um das zu bewerkstelligen, wird die Lösung ganz oder teilweise häufig von den Laugewannen abgezogen und geht beständig durch die Rückstände, bis die Auflösung sich vollzogen hat.

Die so hergestellten Lösungen kommen zur Elektrolyse in lange Kästen, die etwas über 600 mm tief und 600 mm breit sind, und in welche Kupferplatten von 600 × 600 mm eingehängt sind; dieselben sind voneinander ca. 50 mm entfernt und so angeordnet, daß jede zweite Platte auf dem Boden und den Seiten der Kästen bleibt, während die Zwischenplatten sich ca. 15 mm über dem Kastenboden erheben.

Ist die Flüssigkeit in genügende Bewegung gekommen, so kann anfangs die Stromdichte 10 A. per Quadratmeter Kathodenfläche betragen; später, wenn die Lösung nach dem letzten Ende der Wanne hin metallärmer wird, darf sie nicht mehr so groß sein.

Bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,6 A./qm ist eine Kathodenfläche von 72 qm für eine Anlage zur Behandlung von 3000 t von Durchschnitttailings im Monat erforderlich. 100 Platten von der genannten Größe liefern diesen Flächenbetrag. Dieselben werden vorher mit Quecksilber amalgamiert, und jede mit einer Klemme verbunden, welche mit dem negativen Pole der Stromquelle in Verbindung steht.

Zwischen diesen Kathoden befinden sich poröse Zellen, welche mit einer halbgesättigten Lösung eines Ammoniumsalzes, wie Chlorid oder Sulfat, gefüllt sind. In jeder Zelle ist ein Stab, Streifen oder Prisma aus Zink oder Eisen angeordnet und jeder derselben durch Draht mit einer anderen Klemme verbunden, welche mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle in Verbindung steht.

Die Fig. 271 veranschaulicht die Niederschlagswanne im Längsschnitte.

[1]) Electrician **34**, Nr. 637 (1895). — Zeitschr. f. Elektroch. **2**, p. 64.

Die goldreiche Lösung tritt durch Rohr L in die Wanne, geht unter der ersten Kupferplattenkathode C hindurch, über die zweite, darauf unter die dritte u. s. f. in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung, um bei O abzulaufen. In den Räumen zwischen den Kathoden C befinden sich die porösen Zellen, welche die Stäbe etc. aus Zink wie bei A enthalten.

In der Abbildung sind nicht alle Teile der Wirklichkeit entsprechend; die Wanne ist in der Praxis verhältnismäßig viel länger.

Die Cyanidlösung von Gold und Quecksilber fließt beständig durch diese Wanne mit einer Geschwindigkeit, welche die Ausfällung des größeren Teils ihres Metallgehaltes sichert. Genügt die Quecksilbermenge für die Goldniederschläge nicht, um das Amalgam in einen hinreichend plastischen Zustand zu versetzen, so muß der Lösung mehr

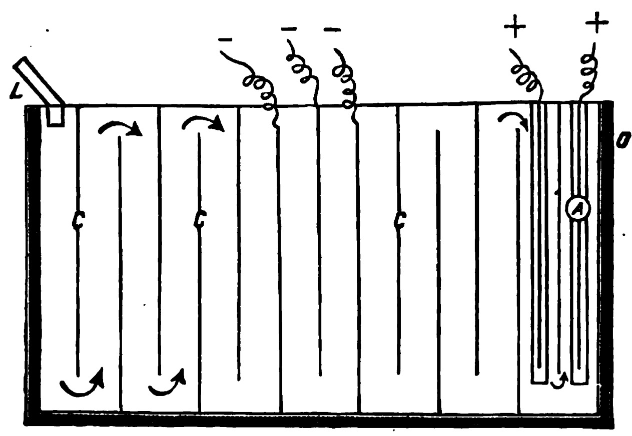


Fig. 271. Niederschlagswanne zur Goldgewinnung nach Keith.

Quecksilbersalz zugefügt werden. Verluste an Quecksilber sind nicht zu befürchten, da dasselbe von dem elektrolytischen Niederschlage bedeckt ist.

Um ein geeignetes Amalgam zu erhalten, muß das Verhältnis von Gold zu Quecksilber wie 1 : 3 bis 4 sein. Das Verhältnis variiert mit der Größe des Goldniederschlages.

Es werden poröse Gefäße von ca. 25 mm Durchmesser und 600 mm Tiefe benutzt, von denen 8 bis 10 in jedem Raume zwischen den Kathoden genügen.

Die Niederschlagswanne ist am besten zusammenhängend gearbeitet.

Die Anodenteile werden zeitweise erneuert und der Anodenelektrolyt durch eine Handpumpe entfernt.

Das Amalgam wird nach Bedarf von den Kathoden abgenommen; Quecksilber soll nicht verloren gehen.

Um den Prozeß durchzuführen, darf die elektromotorische Kraft $^1/_2$ Volt nicht übersteigen; ein Ueberschuß würde nur zur Wasserzersetzung führen.

Während der Lösungsarbeit beim Cyanidprozesse ist die Anwendung stark alkalischer Lösungen wünschenswert, weil das Alkali zum Zersetzen der verschiedenen Salze und Oxyde, wie Eisensulfat und

Eisenoxyd, Aluminium- und Magnesiumsulfat etc. dient, welche sonst vom Cyanid gelöst werden würden.

Einen dem eben besprochenen ganz ähnlichen Vorschlag zur Extraktion von Gold und Silber aus Erzen macht Danckwardt[1].

E. Andreoli benutzt zur Goldabscheidung Bleisuperoxydanoden; er stellt dieselben auf elektrolytischem Wege aus Bleiplatten in einer Lösung von Natriumplumbat her, wäscht sie und setzt sie als Anoden eines starken Stromes in eine konzentrierte Cyankaliumlösung, wobei sie hart werden und ein kristallinisches Gefüge annehmen. Als Kathoden dienen Eisenbleche, die durch Eintauchen in eine mit Quecksilber gefüllte Rinne mit der Stromquelle verbunden werden. Dadurch ist es möglich, einzelne Platten ohne Stromunterbrechung auszuwechseln. Auf 50 Kathoden kommen nur 5 bis 6 Superoxydanoden. Um das Gold von den Kathoden zu entfernen, taucht man sie in geschmolzenes Blei, welches, ohne das Eisen anzugreifen, das Gold leicht löst. Andreolis Verfahren hat in Südafrika Anwendung gefunden[2].

Pfleger benutzt zur Fällung von Gold aus Cyanidlösungen einen als galvanisches Element angeordneten Apparat, indem er eine durch Diaphragma in 2 Teile geteilte Zelle einerseits mit der Goldlösung, anderseits mit einer Salz-, Alkali- oder Säurelösung beschickt. In die erstere wird als Elektrode eine Gold-, Silber- oder Kohleplatte, in letztere eine Metallplatte aus Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium etc. gestellt und beide Elektroden außerhalb der Flüssigkeit metallisch verbunden[3].

Ueber die Untersuchung der Erze für den Cyanidprozeß und die Analyse der rückständigen Cyanidlösungen s.[4].

Erwähnt sei, daß die Cyanidgesellschaft m. b. H. in Berlin das Cyankalium für die Goldlaugerei durch die rohe, durch Umschmelzen der aus Karbiden und Stickstoff unter Anwendung von Flußmitteln erhaltenen cyanidhaltigen Schmelze ohne weitere Reinigung als etwaige Entfernung des überschüssigen Kohlenstoffs ersetzen zu können glaubt[5].

Mehrfach ist, und auch mit Erfolg, versucht worden, Extraktion und Fällung in einer Operation auszuführen. So arbeitet der Peletan-Clerici-Prozeß z. B. folgendermaßen: Das pulverisierte Erz wird mit Wasser (5 : 3) zum Brei angerührt und mit etwas (ca. 1 %) Kochsalz vermischt in einen Bottich gebracht, der auf einem amalgamierten Kupferboden eine Schicht Quecksilber empfangen hat (Kathode). In gehöriger Entfernung darüber liegt eine Eisenplatte (Anode), die von einer Anzahl Stäbe durchbrochen ist und so gleichzeitig als Rührwerk fungiert. Wird dasselbe in Tätigkeit gesetzt, so wird der Erzbrei mit zugesetzter 0,2 %iger Cyankaliumlösung vermischt, durch diese das Gold extrahiert und durch den Strom zur Quecksilberkathode transportiert und an dieselbe abgegeben. Das Verfahren gibt bei gutartigen Erzen 75 bis 95 % Goldausbeute, um so mehr, je weniger Silber im Erze enthalten ist.

Das Verfahren hat, trotzdem es sich erheblich einfacher abspielt als das Siemens & Halske-Verfahren, vor diesem nichts voraus, weil es durch die unvermeidlichen Quecksilberverluste stark verteuert wird.

---

[1] U.S.A.P. Nr. 526099 von 1894.
[2] Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. **1**, p. 426.
[3] Engl. Pat. Nr. 23557 von 1894.
[4] Chas. J. Ellis, J. soc. chem. Ind. **16**, p. 115.
[5] D.R.P. Nr. 138864 von 1901.

Ebenso suchen Hebans[1]), Riecken[2]) u. a. denselben Gedanken in ähnlicher Weise zu verwirklichen.

Einen ganz elektrolytisch durchgeführten Prozeß zur Goldextraktion empfiehlt Gaze[3]). Er stellt sich zunächst als Löseflüssigkeit Bromchlorid elektrolytisch dar. Zu dem Zwecke benutzt er ein Zersetzungsgefäß von 900 mm Durchmesser und 600 mm Höhe, setzt in dasselbe eine Anzahl mit Wasser beschickte, poröse Zellen und füllt das Gefäß selbst mit einer Lösung von Chlor- und Bromnatrium; als Elektroden dienen Kohlestäbe. Beim Hindurchleiten eines starken Stromes erhält er im äußeren, als Anodenraum dienenden Gefäße ein Bromchlorid, während in den porösen Zellen eine Aetznatronlösung entsteht.

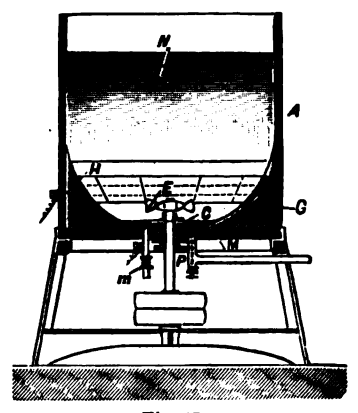


Fig. 271. Goldextraktionsapparat von Hannay.

Die Chlorbromlösung gelangt nun in gut verschließbare Behälter zu dem güldigen, pulverigen Erze oder den Tailings, in welche darauf bis zu 3 bis 4 Atm. Ueberdruck Luft eingeblasen wird, worauf man die Mischung 1 bis 2 Stunden sich selbst überläßt. Darauf zieht man die Lösung ab und reichert sie an, indem man sie noch mehrmals mit goldführendem Materiale zusammenbringt und nach erfolgter Absättigung elektrolysiert. Die hierbei entstehende saure Flüssigkeit wird durch die vorher gewonnene Natronlauge neutralisiert und wieder auf Bromchlorid verarbeitet.

Vielfach sind Versuche gemacht worden, die Amalgamation des Goldes (und Silbers) beim Amalgamationsverfahren durch Einwirkung elektrischer Ströme zu beschleunigen und zu vervollkommnen. Nach Gmeling befördern aber Ströme von schwacher Spannung die Amalgamation nicht; bei Versuchen in Bolivia, bei denen Ströme von 45 A. und 70 Volt zur Verwendung kamen, wurde zwar eine kleine Beschleunigung der Arbeit erzielt, die Verluste an Edelmetall wurden aber nicht herabgemindert. Es hat sich auch noch keines der vorgeschlagenen Verfahren bewährt.

2. Gewinnung von Gold aus Legierungen.

a) Aus Gold-Platinlegierungen.

Das zu reinigende Gold wird in Form von Blechen in die Bäder eingehängt; als Kathode dient ein Blech von reinstem Golde, und als Elektrolyt salzsaure oder alkalichloridhaltige Goldchloridlösung. Die Elektroden haben eine Entfernung von ca. 3 cm voneinander. Man erhält das Gold nahezu chemisch rein. Das Verfahren ist von Wohlwill ausgearbeitet und wird auf der norddeutschen Affinerie in Hamburg[4]) seit einer Reihe von Jahren in großem Maßstabe ausgeführt.

Wohlwill gibt über sein Verfahren die folgenden Aufklärungen[5]). Eine neutrale Lösung von Goldchlorid ist als Elektrolyt nicht an-

[1]) U.S.A.P. Nr. 603904.
[2]) Engl. Pat. Nr. 6147.
[3]) Engineering and Mining Journ. 59, p. 442 (1895).
[4]) D.R.P. Nr. 90276 u. 90446 von 1896.
[5]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, p. 379 u. 402.

wendbar, weil aus einer solchen wohl Gold gefällt, aber an der Anode nicht gelöst wird; alles Chlor tritt frei auf. Elektrolysiert man dagegen — auch sehr verdünnte — Salzsäure, so wird das Chlor an der Anode nicht frei, und das Gold wird gelöst. Dieses geht nur dann von der Anode in die Lösung über, wenn die Bedingungen für die Bildung komplexer Ionen wie $HAuCl^4$, $KAuCl^4$ und andere gegeben sind; es kann also eine vollständige Auflösung der Anode nur dann erfolgen, wenn stets eine im Verhältnis zur Stromdichte genügende Menge Salzsäure in ihrer Nähe zur Verfügung steht. Andernfalls tritt freies Chlor auf, dessen Bildung durch Zusatz von Salzsäure leicht zu unterdrücken ist. Der Elektrolyt wird auf 60 bis 70° erwärmt. Die Goldabscheidung ist also ein sekundärer Vorgang, der sich in Form der Gleichung

$$HAuCl^4 + H^3 = Au + 4HCl$$

zum Ausdruck bringen läßt.

Die Stromdichte, die ohne Nachteil bis 3000 A. pro Quadratmeter betragen kann, wählt man in der Praxis zu 1000 A.; mit derselben gelingt die vollständige Aufarbeitung einer 4 kg wiegenden Goldplatte von 4 mm Dicke durch einen Strom von 308 A. in 15 Stunden. Je größer die Konzentration der Lösung ist, umso fester haftet der Goldniederschlag, doch genügen 30 g Gold im Liter. Das Wachsen des meist grobkristallinischen Niederschlages findet gleichmäßig statt, Kurzschlüsse sind nicht zu befürchten, so daß man die Elektroden ziemlich nahe zusammenbringen kann, wodurch das Volum der Lösung klein gehalten wird. Die Reinheit des elektrolytisch abgeschiedenen Goldes ist nie unter 999,8, häufig 1000.

Platin und Palladium gehen in Lösung, das meiste Iridium und das Silber (als Chlorsilber) in den Schlamm. Ein größerer Palladiumgehalt — mehr als 5 g im Liter — bewirkt eine Verunreinigung des Goldes, ist aber selten. Größere Mengen Blei müssen vorher durch Schwefelsäure unschädlich gemacht werden.

Die Ausbeute wechselt je nach Anodenqualität, Säurekonzentration und Temperatur, ist jedoch im allgemeinen höher, als die Berechnung nach dem Faradayschen Gesetz erwarten läßt. Der Grund für diese auffällige Erscheinung ist nach Wohlwill darin zu suchen, daß an der Anode ziemlich viel Gold in fein verteiltem Zustande abfällt, welches erst sekundär gebildet wird, d. h. daß neben den Anionen mit dreiwertigem Gold eine gewisse Anzahl mit einwertigem Gold in die Lösung übergehen, daß sich an der Anode auch Goldchlorür bildet, welches sogleich wieder in Goldchlorid und Gold zerfällt. Goldchlorür ist bald nach Beginn der Elektrolyse im ganzen Bade, besonders aber an der Anode nachweisbar; ein Teil desselben wird nun nicht hier, sondern erst an der Kathode zerlegt, so daß daselbst ein Mehr an Metall abgelagert wird. Mit dem Wachsen der Stromdichte tritt eine Abnahme des Anodenverlustes und des Kathodengoldniederschlages, demgemäß ein Zurücktreten der einwertigen Goldionen neben den dreiwertigen ein; ebenso wird dadurch gleichzeitig die Schlammbildung an der Anode und damit die sich nicht lösende Goldmenge herabgedrückt.

Der Wohlwill-Prozeß ist neuerdings auch auf der Münze von Philadelphia zur Verwendung gekommen.

b) Aus Gold-Silberlegierungen.

Man arbeitet nach Möbius[1]) in den meisten großen Affinerien (St. Louis, Pittsburg, Frankfurt a. M. u. s. w.).

Die zu reinigende Legierung muß einen Feingehalt von mindestens 950 haben und darf vor allem keinen größeren Gehalt an Kupfer aufweisen, weil dieses sich mit dem Silber an der Kathode niederschlägt.

Die Legierung wird als Anode in ein Bad von sehr verdünnter Silbernitratlösung gehängt, in welcher sich als Kathode eine Silberplatte befindet, auf welcher sich völlig goldfreies Silber niederschlägt. Das Gold fällt in Musselinsäcke, welche die Anoden umhüllen; es wird durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt und kann auf einen Feingehalt von über 999 Tausendteilen gebracht werden.

Das Verfahren ist noch anwendbar bei einem Goldgehalte des Silbers von $^{2}/_{10}$ Tausendteilen und hat gegenüber der Affination mit Schwefelsäure, abgesehen von den geringeren Kosten der Scheidung, den besonderen Vorteil, daß die Entwicklung schädlicher Dämpfe fortfällt; dabei ist die Scheidung in höchstens 48 Stunden beendet und mit geringeren Silberverlusten verbunden als die Affination.

Das Verfahren wird in St. Louis in der Anstalt der St. Louis Smelting and Refining Company nach Beobachtungen von Schnabel (l. c.) in folgender Weise ausgeführt. Die dort verarbeitete Legierung enthält 5 Tausendteile Gold; sie wird in Anodenplatten von 0,25 m Länge, 0,2 m Breite und 0,0063 m Dicke gegossen, die in Leinwandsäcke gehüllt werden. Je zwei solcher Platten werden in den Bädern zu einer einzigen Anode vereinigt. Die Kathodenplatten bestehen aus dünnem, gewalztem Feinsilber. Die Elektroden sind in 10 aus Pitchpine (s. Kupfer) hergestellten Holzkästen, welche mit Bergwachs gedichtet sind, aufgehängt. Jeder dieser Kästen hat 7 Abteilungen, so daß 70 hintereinander geschaltete Bäder mit je 4 Elektrodenpaaren entstehen. Die Potentialdifferenz in den Bädern beträgt je $1^{1}/_{2}$ Volt; die Stromdichte 350 A. pro Quadratmeter. Den Strom liefert eine Dynamomaschine von 200 A. Stromstärke und 100 Volt Spannung, welche 15 HP zum Betriebe erfordert.

Da sich das Silber an den Kathoden nicht kompakt, sondern in Kristallen abscheidet, wodurch leicht Kurzschlüsse entstehen können, befindet sich an der Decke eine in Rollen laufende Schabevorrichtung, welche die Kurzschlüsse zerstört und gleichzeitig den Elektrolyten in Bewegung hält. Das Silber fällt in einen unter den Elektroden je eines Bades angebrachten Holzkasten mit Filter und doppeltem Boden, dessen oberer durchlöchert und mit Leinwand überzogen ist, so daß das Silber auf demselben liegen bleibt. Der Kasten kann durch eine einfache Hebevorrichtung aus dem Bade emporgehoben werden.

Der Elektrolyt besteht zu Anfang des Betriebes aus Wasser mit $^{1}/_{10}$ % Salpetersäure, später aus einer sehr schwachen Silbernitratlösung.

Die Anodenplatten sind in 36 bis 40 Stunden aufgezehrt, der Goldschlamm wird einmal in der Woche aus den Anodensäcken heraus-

[1]) U.S.A.P. Nr. 310302 von 1885; Engl. Pat. Nr. 16554 von 1884. — Fröhlich, Elektrot. Zeitschr. 1884, p. 466. — Schnabel, Metallhüttenkunde 1895.

geholt, während das Silber jeden Abend aus den Siebkästen entfernt wird.

Der Goldschlamm ist noch silberhaltig und wird deshalb mit Salpetersäure gekocht, dann gewaschen, getrocknet und mit Sand oder Borax verschmolzen. Das so erhaltene Gold hat einen Feingehalt von 999 Tausendteilen.

Das beim Auskochen des Goldschlammes in Lösung erhaltene Silbernitrat, sowie das Waschwasser werden in den Bädern dem Elektrolyten zugesetzt.

Das Silber wird gewaschen, durch hindurchgesaugte Luft getrocknet und geschmolzen. Es hat einen Feingehalt von 999,5 Tausendteilen und ist frei von Gold.

In St. Louis werden auf diese Weise in 24 Stunden 933 kg goldhaltiges Silber geschieden [1]).

In Pittsburg ist die Anlage größer; die tägliche Aufarbeitung beträgt 1244 kg Legierung mit einem Kraftaufwande von 20 Pferden. Die Art der Arbeit ist ähnlich wie in St. Louis; die Anoden werden in geschlossenen Formen gegossen; sie haben eine Breite von 0,25 m, eine Länge von 0,406 m und eine Dicke von 0,032 m [2]).

Die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. ist für die Scheidung von 1000 kg Blicksilber in 24 Stunden eingerichtet [3]). Die Schuckertsche Dynamomaschine erfordert 20 Pferde und liefert einen Strom von 150 A. bei einer Spannung von 100 Volt: es sind 70 Zellen vorhanden, von welchen jede $1^1/_2$ Volt verbraucht.

Die Zersetzungsgefäße bestehen aus langen, innen geteerten Pitchpineholzbottichen; jeder derselben ist durch Querwände in sieben Abteilungen geteilt; jede Abteilung wieder enthält drei Anodenreihen und vier Kathoden. Die rechteckigen aus dem Scheidegut bestehenden Anodenplatten sind 1 cm dick und wiegen je $1^1/_2$ kg; sie hängen vermittels eigenartiger Haken auf einem mit der Stromleitung in Verbindung stehenden Metallrahmen und sind von Leinwandsäcken umgeben. Die aus gewalzten Feinsilberblechen bestehenden Kathoden hängen den Anodenplatten gegenüber. Der Elektrolyt ist eine schwach gesäuerte Kupfernitratlösung, welche im Liter 40 g Kupfer und 5 g Silber enthält, wie er von Möbius zuerst in Pinos Altos bei Chihuahua [4]) angewendet worden ist; ihm wird von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zugesetzt, um das im Bade sich anreichernde Kupfernitrat in Lösung zu halten.

An einem auf den Badrändern fahrbaren Rahmen sind hölzerne Abstreicher so angeordnet, daß sie die auf den Kathoden anwachsenden Silberkristalle abbrechen, um während des Betriebes die Bildung von Kurzschlüssen zu verhüten. Unter den Elektroden steht ein mit Leinwandboden versehener Kasten, in dem sich die Hauptmenge der Silberkristalle ansammelt.

In 36 Stunden sind die Anoden bis auf die aus der Lösung herausragende Nase fortgefressen. Ist das Silber reich an Gold und Kupfer.

---

[1]) L'Electricien 2, p. 8, 118, 1894.
[2]) Rößler, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1890, p. 296.
[3]) Schnabel, l. c.
[4]) Chemische Ind. 1893, p. 142.

so ist eine erheblich höhere Spannung erforderlich als bei gold- und kupferarmem Silber.

Das aus kleinen, glänzenden Kristallen bestehende Silber wird alle 24 Stunden geschöpft; es wird gewaschen, hydraulisch gepreßt, getrocknet und eingeschmolzen; es hat einen Feingehalt von 999 Tausendteilen.

Das in den Leinwandsäcken sich mit Silber, Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd, Antimon etc. ansammelnde Gold wird nach dreimal

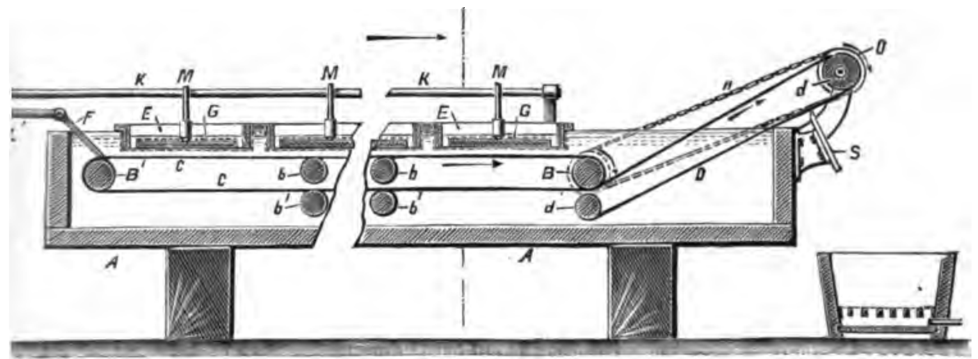


Fig. 272. Apparat von Möbius zur Scheidung von Silber und Gold.

24 Stunden aus den Bädern entfernt; es muß noch eine Raffination durchmachen.

Später[1]) hat Möbius folgenden Apparat zur Silber- und Goldscheidung (Fig. 272 bis 275)[2]) vorgeschlagen. A ist das Zersetzungsgefäß; über die Rollen B, B^1, b, b^1 läuft ein Silberblechband C als Kathode, dessen Antrieb durch die außerhalb des Gefäßes liegende Riemenscheibe P erfolgt. In dem Rahmen E liegen die Anoden G, güldiges Silber, auf porösen Unterlagen aus dichtem Filtertuche, porösem Ton u. dergl.; ein solches Tondiaphragma in Form eines flachen Gefäßes G^1 zeigt Fig. 275.

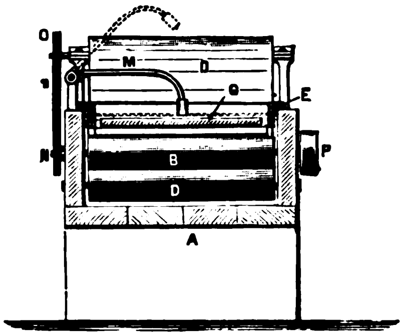


Fig. 273. Apparat von Möbius zur Scheidung von Silber und Gold.

Ein Band D, das über die Rollen d, d^1 läuft, ist dazu bestimmt, die Silberkristalle von C aufzunehmen und in das Gefäß R zu werfen; etwa haften bleibendes Material wird von D durch den Abstreicher S entfernt. Die Rolle d wird durch das Kettengetriebe N, n, O angetrieben.

Von der Leitung K aus wird durch die Drähte M Verbindung mit den Anoden hergestellt; diese Drähte (Fig. 274) bestehen aus Kupfer, sind unten mit einer Platinkappe g versehen und, soweit sie in die Lösung tauchen, durch den Gummischlauch r geschützt.

[1]) U.S.A.P. Nr. 532209 von 1895.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 13.

Von der Leitung L aus wird durch die Bürste F mit der Kathode C Verbindung hergestellt.

Als Elektrolyt dient eine mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuerte wäßrige Salpeterlösung; die Lauge muß stets sauer gehalten werden und darf weder zu arm an Silber, noch zu reich an Kupfer sein.

Dieser neuere Möbius-Prozeß wurde in Perth Amboy, N. J., in Betrieb genommen, doch wieder aufgegeben, weil das Abstreichen der Silberkristalle von den Bändern Schwierigkeit machte. Diese wurde inzwischen durch Nebel gehoben, dadurch, daß derselbe das feste Anwachsen der elektrolytisch abgeschiedenen Silberkristalle durch Oel verhinderte. Mit dieser Modifikation ist der Prozeß alsdann auf den Werken der neuen Globe Smelting and Refining Co., Denver, Colorado, aufgenommen worden und arbeitet zur vollsten Zufriedenheit[1]).

Wenn man Legierungen von Gold und Silber mit einem großen Kupfergehalte elektrolytisch aufarbeitet, so wird der Gehalt an letzterem in der Lösung bald so groß, daß sich an der Kathode kein reines

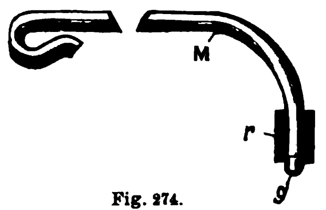


Fig. 274. Verbindungsdraht der Stromquelle und Anoden in Möbius' Apparat.

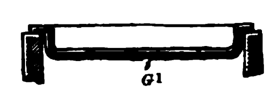


Fig. 275. Tondiaphragma zu Möbius' Apparat.

Silber mehr abscheidet. Diesem Uebelstand begegnet A. Dietzel in einem in der Allgemeinen Gold- und Silberscheideanstalt zu Pforzheim bewährten Verfahren dadurch[2]), daß er die kupferreichen Legierungen als Anode benutzt und den Flüssigkeitsstrom so leitet, daß derselbe von den Anoden zunächst in ein Gefäß mit Altkupfer geführt wird, auf dem sich das Silber niederschlägt, und erst dann an die Kathoden zur Entkupferung gelangt. Das Gold bleibt mit Bleisuperoxyd und anderen Verunreinigungen als Schlamm zurück. Enthalten die Legierungen viel Eisen, so wird dieses durch Oxydation mit Luftsauerstoff fast völlig als Ferrihydroxyd gefällt; wegen des stetig zunehmenden Zinkgehaltes muß der Elektrolyt jährlich einmal erneuert werden. Nach der Entsilberung wird der Lösung so viel Säure zugesetzt, daß sie ständig 0,2% freie Säure enthält; es tritt dann niemals Ammoniakbildung auf. Ueber die Betriebsanordnung s. die angeführte Literatur.

Zum Schluß sei auf ein Verfahren von Maclean und Bull hingewiesen, nach welchem das Gold des Meerwassers mit Hilfe des elektrischen Stromes gewonnen werden soll[3]).

Aluminium.

Im historischen Teile dieses Handbuches (S. 227) ist der Auffindung der Methode zur elektrolytischen Abscheidung des Aluminiums durch

[1]) Titus Ulke, Elektr. Rev. 1901; Jahrb. Elektr. 8, p. 535 (1902).
[2]) A. Dietzel, Zeitschr. f. Elektroch. 6, p. 81 (1899).
[3]) Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 358 u. 429.

Bunsen, 1854, durch Zersetzen von Aluminiumchlorid-Chlornatrium gedacht. Bald nach ihm fand auch Deville[1]) das Verfahren auf, welches indessen zu einer Gewinnung von Aluminium in großem Maßstabe nicht führte, weil es nicht gelang, das Chlor so schnell abzuleiten, daß es keine Gelegenheit fand, sich mit dem abgeschiedenen Aluminium wieder zu verbinden, wozu noch die Lösekraft des Aluminiumchlorids für Aluminium erschwerend hinzutrat.

Deville kam daher auf den Gedanken, es mit anderen Aluminiumverbindungen zu versuchen; in einer kleinen Schrift vom Jahre 1859 beschreibt er ein Verfahren, welches darin bestand, geschmolzenen Kryolith durch den elektrischen Strom zu zersetzen und den Kryolith durch Anwendung tonerdehaltiger Anoden zu regenerieren.

Zweifellos schwebte Deville dabei eine Analogie mit der chemischen Darstellung des Aluminiums vor; wie durch Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Tonerde und Kohle Chloraluminium und Kohlenoxyd entstehen, so sollte das durch die Elektrolyse von Kryolith frei gewordene Fluor auf die Mischung von Tonerde und Kohle der Anode einwirken und auf diese Weise das Aluminiumfluorid, welches durch die Elektrolyse verbraucht wird, ersetzen.

Das Verfahren Devilles scheiterte, einmal, weil Deville die zur Schmelzung des Kryoliths erforderliche Wärme von außen zuführte, was die Zersetzungsgefäße nicht vertrugen; dann aber an den leicht zerbröckelnden Kohle-Tonerdeanoden.

Die späteren Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium führten lange zu keinem dauernden Erfolge. Es stellten sich dabei scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten heraus; einmal war es sehr schwer, das abgeschiedene Aluminium in der Schmelzmasse zu vereinigen; dazu kam seine Neigung zum Verschlacken, seine leichte Verbrennbarkeit mit Kohlenoxydgas und seine Eigenschaft, wenig über seinem Schmelzpunkte zu verdampfen — eine fortwährende Quelle von Verlusten.

Im Jahre 1884 gelang es den Gebrüdern Cowles, Tonerde durch Kohle unter dem Einflusse der Hitzewirkung des elektrischen Stromes zu reduzieren und so der Darstellung von Aluminium neue Wege zu weisen. Doch konnten sie die oben angedeuteten, auf den Eigenschaften des Aluminiums beruhenden Mängel nicht aus der Welt schaffen, sie erhielten überdies ein namentlich durch Kohlenstoff verunreinigtes Metall, das technisch völlig wertlos war. Sie verzichteten daher ganz auf die Abscheidung von reinem Aluminium und begnügten sich mit der Herstellung von Aluminiumlegierungen, indem sie dafür sorgten, daß das sich abscheidende Aluminium ein anderes Metall, wie Kupfer, Eisen etc., vorfand, mit dem es sich gleich nach seiner Bildung vereinigen konnte[2]).

Der Ofen, dessen sie sich hierzu bedienten und dessen Einrichtung auf S. 290 erläutert worden ist, hat für den gedachten Zweck nur noch historisches Interesse. Heute werden die Aluminiumlegierungen, sofern man ihrer bedarf, fast ausschließlich durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit anderen Metallen hergestellt.

---

[1]) Ann. chim. phys. **48**, p. 27.
[2]) D.R.P. Nr. 36602 von 1886.

Von epochemachender Bedeutung für die Aluminiumgewinnung wurde ein Verfahren des französischen Chemikers Paul Héroult, welches in der Elektrolyse von schmelzflüssiger Tonerde bestand[1]) und gestattet hat, das Aluminium zu einem Preise zu fabrizieren, der es mit den meisten Metallen in Konkurrenz zu treten ermöglicht.

Das Verdienst, den Anlaß zur technischen Darstellung von Reinaluminium gegeben zu haben, gebührt[2]) den Chefs der Firma Escher, Wyß & Co. in Zürich, Naville-Neher und Georg Neher. Dieselben waren Besitzer des Eisenwerks Laufen am Neuhausener Rheinfall, und da dieses Werk infolge der ungünstigen Lage eine wenig ertragsreiche Zukunft versprach, kamen sie auf die Idee, die Wasserkraft des Rheinfalls zur Aluminiumdarstellung auszunutzen. Nach dem Verfahren von Kleiner-Fiertz[3]) wollte man Kryolith durch den elektrischen Lichtbogen zersetzen. Dem Rheinfall sollten hierfür 15 000 PS für 15 Turbinen à 1000 PS entnommen werden; im letzten Augenblick scheiterte jedoch dieses Unternehmen an dem Bedenken, daß darunter die Naturschönheit des Rheinfalls leiden könnte. Es war wohl auch ein Glück für die ganze Sache, denn das anzuwendende Verfahren wäre wohl schwerlich wegen des hohen Preises des Kryoliths und der geringen Ausbeute rentabel gewesen.

Naville ließ jedoch die Aluminiumfrage nicht mehr aus den Augen, und im Verein mit den bedeutendsten Industriellen der Schweiz gründete er die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft, die im August 1888 eine Anlage mit 300 PS in Betrieb setzte und nach dem Héroultschen Verfahren arbeitend, Aluminium darstellte. Zu gleicher Zeit hatte die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin durch Dr. Kiliani einen Versuchsbetrieb zur Gewinnung von Reinaluminium direkt aus Tonerde errichtet. Da die Versuche hier sowohl wie in Neuhausen gleich günstig ausfielen, beschlossen die Gesellschaften, sich zu vereinigen und gründeten am 12. November 1888 in Zürich die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, die in kurzer Zeit wohl eine in ihrer Art einzig dastehende Anlage errichtete.

Aehnliche Anlagen, die ebenfalls nach dem Héroultschen Verfahren arbeiten, entstanden später in Rheinfelden, Lend-Gastein, in Foyers Falls, Schottland, in Froges, Gardannes und La Praz, Frankreich.

Das Héroult-Kiliani-Verfahren gestaltet sich folgendermaßen: Ein eiserner Kasten wird mit Kohlenplatten oder noch besser mit Tonerdeblöcken dicht ausgesetzt, so daß im Innern Raum bleibt zur Aufnahme des Elektrolyten. Durch den Boden des so vorbereiteten Kastens wird ein starker Metallstab eingeführt, welcher im Innern des Kastens in einer Kupfer- oder Eisenplatte endet. Diese bildet die Kathode. Als Anoden werden starke Kohlenbündel benutzt. Um das Verfahren einzuleiten, bringt man in den Apparat eine Mischung von Kryolith mit Tonerde, welche man durch den elektrischen Strom zum Schmelzen

[1]) D.R.P. Nr. 47165 von 1887.

[2]) E. Milde, Das Aluminium und seine Verwendung. Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. Bd. 4. Stuttgart 1899.

[3]) D.R.P. Nr. 42022.

bringt, wonach die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums sofort beginnt. Das Aluminium scheidet sich am Boden des Schmelzgefäßes metallisch ab und bildet jetzt selbst die Kathode. Von Zeit zu Zeit wird es abgestochen, aber möglichst nicht gänzlich, so daß immer Aluminiummetall als Kathode zurückbleibt. Die Wände des Schmelzgefäßes kühlt man vorteilhaft, damit der Kryolith keine lösende Wirkung auf das den Eisenkasten ausfüllende Material ausübt. Von Zeit zu Zeit füllt man als Ersatz Tonerde nach, und so wird der Prozeß ein kontinuierlicher. Die Kohlenanode verbrennt mit dem Sauerstoff der Tonerde zu Kohlenoxyd und muß ebenfalls von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die Temperatur der Schmelze muß durch genaue Beobachtung der Stromdichte so niedrig wie möglich gehalten werden, natürlich gerade so hoch, daß die Schmelze leicht flüssig bleibt. Je höher nämlich die Temperatur im Schmelzbade ist, umso schlechter wird die Stromausbeute, wahrscheinlich deshalb, weil das Aluminium sich — ähnlich wie es Lorenz bei der Elektrolyse von geschmolzenem Blei- und Zinkchlorid beobachtete — dann in erheblichem Maße im Bade als Nebel verteilt und an der Anode wieder oxydiert. Auch der Zusatz von Tonerde darf auf einmal kein zu großer sein, weil derselbe sonst, namentlich wenn die Tonerde sehr dicht ist, die Gefahr des „Einfrierens" des Elektrolyten bedingt [1]). Es treten selbstverständlich auch geringe Zersetzungen des Kryoliths ein, so daß auch von diesem von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden muß.

Nach diesem Verfahren wird jetzt weitaus das meiste Aluminium des Handels dargestellt.

Beinahe wäre auch dieses Verfahren noch gescheitert, und zwar lediglich an der mangelnden Reinheit der zu verwendenden Tonerde. Als Héroult seine ersten Versuche anstellte, existierte noch keine technisch dargestellte Tonerde, die ein Aluminiummetall von 0,15 % Siliciumgehalt ergeben hätte; denn die damals fabrizierte Tonerde hatte einen Kieselsäuregehalt von 3 bis 4 % und dementsprechend hätte das daraus dargestellte Aluminium 3 bis 4 % Silicium enthalten. Da ein derartig beschaffenes Metall technisch völlig wertlos ist, so mußten zunächst Methoden ausgearbeitet werden, um die Tonerde kieselsäurefrei zu machen. Dies ist auch gelungen [2]). Die von der chemischen Fabrik von Bergius & Co. in Goldschmieden (Schlesien) für Neuhausen fabrizierte Tonerde hat folgende Zusammensetzung:

Al_2O_3 = 99,0 %,
SiO_2 = 0,18 %,
Fe_2O_3 = 0,035 %,
Na_2O = 0,50 %,
Rest zu 100 % Wasser.

Bei Verwendung einer solchen Tonerde erhält man Aluminium von höchster Reinheit. Das Rohmaterial zur Herstellung dieser Tonerde ist der Bauxit, ein Mineral, welches in besonderer Güte in Frankreich gefunden wird. Es besteht aus ca. 60 % Al_2O_3, 20 % Fe_2O_3, 3 bis 4 % SiO_2 und chemisch gebundenem Wasser und wird durch einen kom-

[1]) F. Haber u. Geipert, Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 1, 26 u. 607 (1902).
[2]) E. Milde, l. c.

plizierten chemischen Prozeß in Tonerde von obiger Zusammensetzung verwandelt.

Es muß auffallen, daß bei der elektrolytischen Abscheidung des Aluminiums aus Salzen wie Kryolith oder aus Lösungen von Tonerde in geschmolzenem Kryolith etc. das abgeschiedene Metall am Boden des Schmelzgefäßes bleibt, trotzdem das spezifische Gewicht des Aluminiums (= 2,7) kleiner ist als das des Kryoliths (= 3). Der Grund dafür ist in einer Aenderung der spezifischen Gewichte der geschmolzenen Massen zu suchen, bei denen gerade die umgekehrten Verhältnisse statthaben, wie folgende Tabelle zeigt[1]).

	Spezifische Gewichte	
	Geschmolzen	Erstarrt
Käufliches Aluminium	2,54	2,66
Käuflicher grönländischer Kryolith	2,08	2,92
Kryolith mit Tonerde gesättigt	2,35	2,90
Kryolith mit Aluminiumfluorid, $Al^2F^6 . 6NaF + 2Al^2F^6 = 3(Al^2F^6 . 2NaF)$	1,97	2,96
Dasselbe Salzgemisch mit Tonerde gesättigt	2,14	2,98

Die Aluminium-Industrie A.-G. in Neuhausen benutzt die Wasserkraft des Rheinfalls. Derselbe wird durch den davorliegenden Bodensee so sicher reguliert und geklärt, daß niemals durch großes und schlechtes Wasser der Betrieb gestört werden kann.

Die genannte Gesellschaft hat das Recht, dem Rheinfall pro Sekunde 20 cbm Wasser zu entnehmen, was bei dem vorhandenen Gefälle einer Kraft von 4000 PS entspricht. Diese Kraft wird zur Zeit voll ausgenutzt.

Die ältere Anlage, welche von der „Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft" 1888 übernommen ist, umfaßt zwei Dynamomaschinen mit zugehöriger, unmittelbar gekuppelter Horizontalturbine. Die Dynamomaschinen haben bei 180 Umläufen in der Minute 6000 A. bei 15 bis 20 Volt.

Bei der im Jahre 1889 erfolgten neuen Anlage sind Vertikalturbinen — Reaktionsturbinen nach dem Systeme Jonval — angewendet und die Maschinen über dieselben gesetzt, indem man dem unmittelbar auf die Turbinenwelle gesetzten Anker eine horizontale Lage gab. Diese Anordnung erzielte eine so große Raumersparnis, daß die Anlage für 1500 PS nicht mehr Länge in Anspruch nahm als die alte für 300 PS.

Im Souterrain ist der Ablaufkanal mit den einmündenden Saugröhren, darüber stehen im Parterre die Turbinen mit den Regulatoren und im ersten Stocke die Dynamos. Ueber bezw. auf den Dynamos führt eine Galerie durch den Maschinenraum.

Die Turbinenanlage, welche zwei Turbinen für je 600 PS bei 150 Touren pro Minute, eine für 300 PS bei 250 Touren pro Minute und fünf Turbinen zu je 610 effektiven Pferdestärken bei 150 Touren

[1]) J. W. Richards, Journ. of the Frankl. Inst. **187**, p. 51.

pro Minute umfaßt, ist von der Aktiengesellschaft Escher, Wyß & Co. in Zürich ausgeführt worden. Das Wasser wird den Turbinen durch eine Rohrleitung aus Eisenblech zugeführt, die 2,5 m Durch-

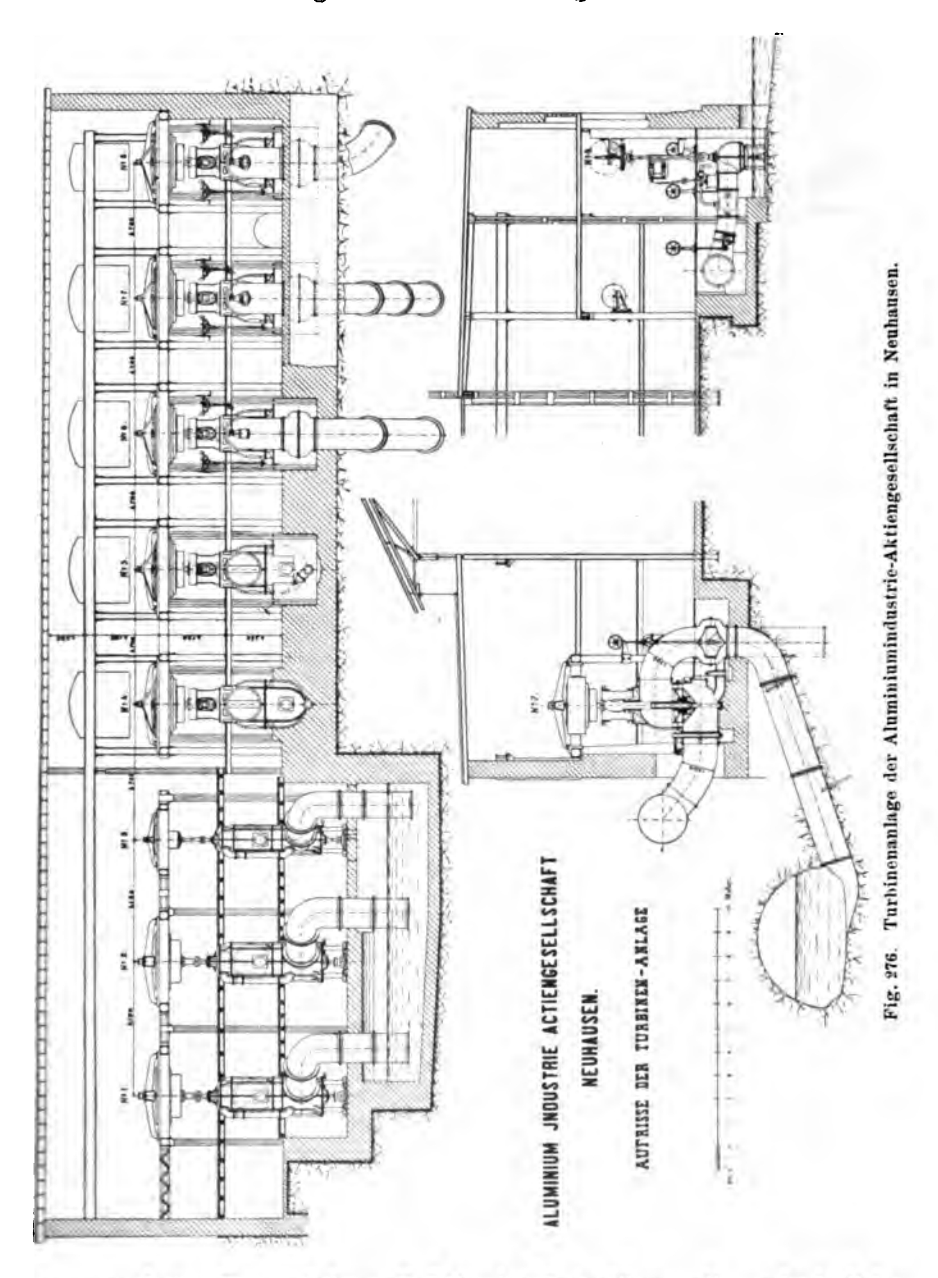


Fig. 276. Turbinenanlage der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen.

messer hat. Das mittlere Gefälle beträgt 20 m; die erforderliche Wassermenge ist daher 3000 l für 600 PS, 1500 l für 300 PS und 3050 l für 610 PS bei einem Nutzeffekt der Turbinen von 75 %. Die

Turbinen arbeiten mit etwa 16,5 bezw. 15,5 m Druck und 3,5 bezw. 4,5 m Sauggefälle. Der Tourenzahl von 150 pro Minute entsprechend ist der Durchmesser der Turbine 1620 mm.

Aus dem Zuführungsrohr zweigen die Zuleitungen zu den einzelnen Turbinen ab, und in diese Zuleitungen sind Drosselklappen eingeschaltet, welche mit Regulatoren in Verbindung stehen und dadurch die Umdrehungszahl der Turbine bei wechselnder Belastung konstant erhalten. Eine Sicherheitsvorrichtung gestattet, den Durchfluß des Wassers durch eine Turbine fast augenblicklich zu hemmen, wenn der Strom der betreffenden Dynamomaschine plötzlich unterbrochen und die Turbine dadurch entlastet wird.

Die Fig. 276 [1] u. 277 [2]) geben ein anschauliches Bild von der Anordnung, Aufstellung u. s. w. der Neuhausener Turbinenanlagen.

Fig. 277. Turbinenanlage der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen (Aufriss).

Die Dynamomaschinen, welche unmittelbar mit der Welle der Turbine gekuppelt sind und horizontal liegen, sind 24polige Maschinen. Der Magnetkranz ist aus einem Stücke in der Gießerei „Oerlikon" gegossen und wiegt ohne Kupferwicklung bei 3,6 m Durchmesser 12000 kg; der innere Durchmesser, in welchen die Armatur eingeschoben wird, beträgt 2,43 m. Letztere besitzt die Eigentümlichkeit, daß die Drähte nicht außen auf dem Armatureisen aufliegen, sondern in Oeffnungen, die sich dicht an der Peripherie des letzteren befinden, gelagert sind („Trommeltyp"; Patent C. E. L. Brown); der Durchmesser des Kollektors beträgt 1,8 m. Die große Abmessung war durch die außerordentliche Stromstärke von 7500 A. bei 55 Volt bedingt, welche das bis jetzt erreichte Höchstmaß bei Gleichstrommaschinen betragen dürfte.

[1]) Aus Milde, l. c.
[2]) Aus Wilke, Elektrizität. Spamer, Leipzig 1895.

Entsprechend der Polzahl schleifen auf dem Kollektor 24 Bürsten, welche den Strom abführen; jede Bürste ist aus fünf Einzelbürsten von 50 mm Breite zusammengesetzt.

Zur Entnahme des Wassers aus dem Rheine ist oberhalb des Falles eine schräg in den Fluß führende Mauer gebaut, welche bis ungefähr 1/5 der Strombreite in den Rhein hinausreicht und deren obere Kante im Niveau des Mittelwassers liegt, so daß jedes Hochwasser darüber abfließen kann. Sie leitet das Wasser in den Zuführungskanal, durch welchen es dann weiter in die Rohrleitung übergeführt wird und dann in die Turbinen gelangt, aus denen es durch einen Ableitungskanal dem Rheine unterhalb des Falles wieder zugeführt wird.

Die Compagnies des produits chimiques d'Alais et de la Camargue in St. Michel in Savoyen[1]), die dazu 6000 PS zur Verfügung haben, arbeiten nach dem Verfahren von Minet-Hall. Als Elektrolyt wird eine Mischung von 70% Chlornatrium und 30% Kryolith verwendet, die bei 675° schmilzt und bei 1050° zu verdampfen beginnt. Bei 800° ist die Schmelze hinreichend flüssig, um die Elektrolyse ungestört zu unterhalten, und dabei noch so wenig flüchtig, daß die Verluste infolge Verdampfung während 24 Stunden 5% nicht übersteigen. Diese Verdampfungsverluste werden durch sukzessiven Zusatz von Kochsalz und Kryolith ergänzt, während für das elektrolytisch zersetzte Salz entsprechende Zusätze von Tonerde neben wechselnden Mengen Fluoraluminium gemacht werden. Man arbeitet mit einer Spannung von 7 bis 8 Volt. Der Ofen ist ein mit einem Kohlenbelag versehener Metalltiegel, dessen Wände gekühlt werden; der Kohlenbelag ist entweder selbst Kathode, oder es hängt als solche neben der Kohleanode ein besonderer Kohleblock (oder Eisen) im Bade. Im letzteren Falle bleibt die Kathode 8 Tage im Betriebe, während die Anoden täglich zweimal ausgewechselt werden müssen. Die Stromausbeute ist 70%.

Die Pittsburg Reduction Co. in Niagara Falls mit 20000 PS disponibler Kraft arbeitet nach dem Verfahren von Hall[2]). Die Bäder sind eiserne Kästen von 1,80 m Länge, 1 m Breite und 1 m Höhe; sie stehen auf vier Eisenfüßen und sind mit Kohle ausgefüttert. Auf den Boden kommt zunächst eine 10 cm hohe Schicht Holzkohle und darüber ein Eisenblech, dessen 10 cm hoch aufgebogene Ränder sich an die Eisenwand anlegen, an welche sie angenietet werden; außen läuft an der Badwandung die negative Stromschiene so, daß die Niete auch sie mit den erwähnten Rändern der Eisenplatte fest verbinden. Auf diese wird nun eine Paste aus Teer und Kohlepulver aufgetragen, die an der einen Schmalseite des Troges etwa 40 cm, an der anderen etwa 48 cm unter der Oberkante des Eisenkastens bleibt. In diese Paste werden Stücke von alten Anoden zur Erhöhung der Leitfähigkeit eingeschlagen. Die Neigung des Bodens läßt das Aluminium nach der Abstichöffnung hinfließen. Vor diese wird eine Kohleplatte gelegt und eine hölzerne Form in den Kasten gebracht, die zwischen sich und

---

[1]) Adolphe Minet, Die Gewinnung des Aluminiums und seine Bedeutung in Handel und Industrie. Deutsch von E. Abel, Halle a. S., 1902; Rev. d. Physique et Chimie **1**, p. 55; Elektroch. Zeitschr. 1897, p. 88.

[2]) U.S.A.P. Nr. 400766 von 1886; F. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 360; J. W. Richards, Electroch. Industry **1**, p. 160 (1903).

den Eisenwänden ringsherum etwa 20 cm Spielraum läßt. Dieser wird mit der Kohle-Teerpaste gefüllt und darauf der so vorbereitete Kasten 15 bis 24 Stunden im Ofen geglüht. Die Holzform brennt dabei weg, während die Kohle-Teerpaste zu einer massiven Masse erhärtet. Der Elektrolyt besteht aus natürlichem Kryolith, Fluoraluminium und Tonerde; häufig wird auch Flußspat zugesetzt. In das etwa 15 cm tiefe Bad tauchen vier Reihen von je 10 bis 11 Anodenkohlen; dieselben sind neu 45 cm lang und ihr kreisförmiger Querschnitt ist 44 qcm. Jede Anode nimmt 250 A. auf, das Bad insgesamt also 10000 A. In die Anode ist je eine Kupferstange hineingetrieben, welche die Verbindung mit der positiven Stromleitung vermittelt. Die Anoden tauchen bis auf 3 cm vom Boden in das Bad. Die Temperatur wird zwischen 900 bis 1000° gehalten; die Spannung beträgt 5 bis 6 Volt. Die Oefen halten 5 bis 6 Monate und werden täglich einmal abgestochen. Das Bad friert an den Rändern etwas ein, die sich dort bildenden Krusten werden ab und zu heruntergestoßen. Haber berichtet, daß zum Schutz der Arbeiter gegen die strahlende Wärme und der Anoden gegen Luftzutritt die Badoberfläche mit Kohlepulver bestreut wird; gleichzeitig wird dadurch der Verdampfungsverlust vermindert und endlich die zur Ergänzung darauf gebrachte Tonerde völlig ausgetrocknet, ehe sie unter die Oberfläche gedrückt wird; die Kohleteilchen werden von der Badflüssigkeit nicht benetzt und kommen unversehrt an die Oberfläche zurück. Fluoraluminium muß ebenfalls ab und zu in kleinen Mengen nachgegeben werden. Das zuerst aus einem neuen Ofen gewonnene Aluminium ist nicht sehr rein, weil es aus dem Kryolith namentlich verhältnismäßig viel Eisen und Silicium aufnimmt; später, wenn reine Tonerde nachgefüllt wird, kommt Reinaluminium. Die Stromausbeute ist 70 bis 80%; an den Verlusten haben die zur Anode ziehenden Metallnebel erheblichen Anteil (s. o.).

Zur Gewinnung von reiner Tonerde aus Bauxit verfährt Charles Martin Hall so, daß er denselben mit Sodalösung und gebranntem Kalk in Autoklaven unter bedeutendem Druck erhitzt. Der Kalkzusatz hat den Zweck, zu verhindern, daß Natriumkarbonat und Natriumsilikat in die Lauge gelangen, sowie die Aufgabe, andere Verunreinigungen, wie namentlich lösliche Phosphate, von der Aluminatlauge fernzuhalten. Statt $Na^2CO^3 + CaO$[1]) kann natürlich mit demselben Erfolge NaOH verwendet werden. Das Verfahren bezweckt, Amerika von der deutschen Tonerde unabhängig zu machen.

Nach dem D.R.P. Nr. 68909 der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen ist die elektrolytische Zersetzung von Aluminiumsulfid zwecks Erzeugung von reinem Aluminium äußerst bequem. Die Reduktion erfordert eine geringere Spannung — 5 Volt, wenn durch die Stromwärme das Bad flüssig erhalten wird — und eine geringere Stromstärke als bei Tonerde, die Anoden und die Kohleausfütterung der Bäder werden nicht beschädigt, so daß sie lange halten und das Aluminium keinerlei Verunreinigung aus der Kohle aufnimmt. Und endlich kann der an der Anode massenhaft auftretende Schwefeldampf kondensiert und so gewonnen werden. Leider aber existiert bis jetzt kein technisch brauchbares Verfahren zur Darstellung des Aluminiumsulfids.

[1]) D.R.P. Nr. 138219 von 1900.

Es ist noch hinzuzufügen, daß die Abscheidung von Aluminium durch Elektrolyse wäßriger Lösungen seiner Salze praktisch undurchführbar ist, weil sie immer nur zu Aluminiumhydroxyd führt. Nach Nahnsen[1]) erhält man bei $+4^0$ allerdings Metall, indessen werden durch die Notwendigkeit so tiefer Temperaturen Bedingungen gegeben, die eine technische Verwertung dieser Beobachtung ausschließen.

Die für die Verwertung des Aluminiums wichtigsten Eigenschaften sind seine spezifische Leichtigkeit und seine hohe Verbrennungstemperatur. Sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 2,64 bis 2,7; es ist 2,9mal leichter als Eisen, 3,37mal leichter als Kupfer, 4,3mal leichter als Blei und 7,31mal leichter als Gold. Es schmilzt bei 700^0 und leitet die Wärme gut; sein elektrisches Leitvermögen wird durch Verunreinigungen stark beeinflußt. Dasselbe ist, bezogen auf Kupfer = 100, bei 98,5 %igem Aluminium = 55,0; bei 99 %igem Al = 59,0; bei 99,5 %igem Al = 61; bei 99,75 %igem Al = 63 bis 64; bei 100 %igem reinem Al wahrscheinlich 66 bis 67. Bei ausgeglühtem Draht ist das Leitungsvermögen fast um 1 % größer als bei unausgeglühtem[2]). Es ist verschwindend wenig elektrisch, oxydiert sich beim Schmelzen wenig, ist unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff, wird von Wasser auch in der Siedehitze nicht angegriffen und an der Luft nur sehr wenig verändert. Von Salzsäure wird es leicht gelöst, dagegen von Schwefelsäure und Salpetersäure (?) wenig angegriffen, ebensowenig sind verdünnte organische Säuren von nennenswertem Einfluß. Alkalien aber lösen es leicht.

Das Handelsaluminium ist häufig oder gewöhnlich nicht rein. Moissan[3]) fand bei einem Handelsaluminium z. B. folgende Zusammensetzung:

Aluminium	98,82 %
Eisen	0,27 „
Silicium	0,15 „
Kupfer	0,35 „
Natrium	0,10 „
Kohle	0,41 „
Stickstoff	Spuren
Titan	„
Schwefel	0,00 %

Die Gegenwart von Natrium ist es vor allem, welche die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Wasser etc. beeinträchtigt.

Die Hauptverwendung findet das Aluminium — als solches oder als Ferroaluminium — in der Eisen- und Stahlindustrie, indem ein geringer Zusatz (0,1 bis 2 ‰) desselben das geschmolzene Eisen von Oxydul befreit und dünnflüssig macht und dadurch den eingeschlossenen Gasen den Abzug erleichtert, so daß das Gußstück in allen Teilen homogen, gleichmäßig fest und bruchsicher wird.

Sehr große Bedeutung hat das Aluminium als Reduktionsmittel erlangt. Mischt man nach H. Goldschmidt Metalloxyde mit Aluminiumpulver und setzt diese Mischung durch eine aus Baryumsuperoxyd und Aluminiumpulver bestehende Zündmasse mit Hilfe eines Stückchens Magnesiumbandes in Brand, so resultieren kohlenstoff-

---

[1]) D.R.P. Nr. 46753 von 1888.

[2]) Jos. W. Richards u. John A. Thomson, Chem. News 75, p. 217; Chem. Centralbl. 1897, I, p. 1225.

[3]) Compt. rend. 1895, p. 24 u. 851; L'Électrician 1895, p. 261 u. 407.

freie Metalle. Mit größter Leichtigkeit lassen sich auf diesem Wege in wenig Augenblicken kompakte Massen von Eisen, Mangan, Chrom u. s. w. herstellen, die deshalb mehr und mehr statt der bisher üblichen Legierungen von der Stahlindustrie aufgenommen werden.

Auch für die Laboratoriumstechnik ist das Aluminium im amalgamierten Zustande als Reduktionsmittel von Bedeutung, da es nach Wislicenus und Kaufmann Wasser sehr energisch zersetzt, so daß man je nach Wasserzusatz die Reduktion in neutraler Lösung beliebig energisch einsetzen lassen kann.

In Amerika findet Aluminium ausgedehnte Anwendung zu Leitungsdrähten und als Anstrichfarbe (z. B. der Postbriefkästen nach Haber).

Durch Zusammenschmelzen mit anderen Metallen werden Aluminiumlegierungen erhalten. Mit Kupfer entstehen die Aluminiumbronzen, die je nach dem Verhältnis der beiden Metalle von Silberweiß bis Goldgelb erhalten werden und für Galanteriewaren und Bijouterieartikel vielfache Verwendung finden.

Neuerdings haben die „Magnalium" genannten Aluminium-Magnesiumlegierungen von Mach den beiden Metallen eine gute Aussicht für die Zukunft eröffnet. Da Magnesium spezifisch noch leichter ist als Aluminium, so wird in den Legierungen die wertvolle Eigenschaft des Aluminiums noch erhöht. Dann aber wird auch die Bearbeitungsfähigkeit desselben außerordentlich günstig beeinflußt. Magnalium läßt sich drehen, bohren, fräsen, hobeln wie Messing und Rotguß, wobei lange Spanlocken resp. Späne erhalten werden können; vorzüglich gelingt das Gewindeschneiden, wobei sich die Späne nicht festsetzen, sondern flockig abgehen und nicht das geringste Reißen und Schmieren stattfindet. Es gelingt auch, scharfe Grate zu drehen und umzubiegen, so daß Magnalium für Fassungen von Linsen etc. gut geeignet ist. Eine Legierung mit 10% Magnesium entspricht in ihren mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Bearbeitungsfähigkeit dem gewalzten Zink; mit 15% Magnesium einem guten Messingguß; mit 20% einem weichen Rotguß, mit 25% einem harten Rotguß. — Die Weltproduktion von Aluminium dürfte jährlich 6000 t betragen, wovon 2/3 auf Europa, insbesondere Neuhausen, 1/3 auf Amerika entfallen. Ueber geeignete Versuchsöfen für Aluminiumdarstellung im Laboratorium s.[1].

Korund Al^2O^3 läßt sich aus natürlichem Schmirgel dadurch herstellen, daß man ihn, mit Kohle gemischt, in einem elektrischen Ofen der Einwirkung eines Wechselstromes aussetzt; es verdampft dabei zuerst das Wasser, die Kohle reduziert vorhandenes Eisenoxyd, und der Schmirgel schmilzt zu einer Schlacke bezw. zu einem Regulus zusammen[2]). Ebenso liefern die Reduktionen nach Goldschmidt (s. o.) künstlichen Korund.

Die Norton Emery Wheel Co. am Niagara schmilzt in ihrer über 500 PS. verfügenden Anlage natürlichen Bauxit im elektrischen Ofen und erhält durch langsames Abkühlen der Schmelze ein Produkt, welches die Härte des natürlichen Korunds und die Zähigkeit des Schmirgels besitzt, also zur Herstellung von Schmirgelsteinen und -papieren sehr geeignet ist.

---

[1]) Borchers, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 41; Haber u. Geipert, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 1 u. 26.

[2]) Haslacher, U.S.A.P. Nr. 85021 von 1897.

Monocalciumaluminat Al^2O^4Ca entsteht, wenn ein inniges Gemenge von 100 Teilen stark kalzinierter Tonerde mit 60 Teilen wasserfreiem Kalk mittels eines Stromes von 1000 A. und 45 Volt erhitzt werden[1]. Es bildet feine glänzende Nadeln von $D_{20} = 3{,}671$.

Es ist beständig an der Luft, wird von Wasser langsam angegriffen und ritzt nicht Glas. Salzsäure wirkt schneller ein als Salpetersäure, Schwefelsäure und Flußsäure. Mit Kohle entsteht im elektrischen Ofen ein Gemisch von Calcium- und Aluminiumkarbid.

Manganaluminat Al^2O^4Mn wird durch Erhitzen eines Gemisches von 100 Teilen Tonerde und 230 Teilen Mn^3O^4 in 3 Minuten durch einen Strom von 1000 A. und 60 Volt als schwarzbraune Masse erschmolzen, die durch Behandeln mit heißer Salzsäure in ein hellgelbes Kristallpulver übergeht[2]. $D_{20} = 4{,}12$; härter als Quarz.

Unlöslich in Salzsäure, wird es von Flußsäure, Salpetersäure und namentlich Schwefelsäure leicht aufgenommen und von Alkalien und Oxydationsmitteln leicht angegriffen[2].

Cer.

In etwas größeren Mengen ist das Cer 1875 von Hillebrand und Norton im Bunsenschen Laboratorium und nach dessen Methode durch elektrolytische Zersetzung des wasserfreien Chlorürs dargestellt worden[3]. Dieses bereiteten sie aus dem reinen basischen Sulfat[4], indem sie dasselbe in Salzsäure lösten, durch Chlorbaryum von Schwefelsäure befreiten und, sobald weder Schwefelsäure noch Chlorbaryum eine Fällung mehr erzeugte, auf einem Sandbade zur völligen Trockne verdampften. Zur Beseitigung jeder Spur von Feuchtigkeit, welche die Bildung basischer Verbindungen veranlassen und den Erfolg des Versuchs gefährden würde, mischt man das in einer warmen Reibschale pulverisierte Chlorür mit vorher sorgfältig von aller Feuchtigkeit befreitem Salmiak, erhitzt das Gemisch unter einer Decke von Salmiakpulver in einem Platintiegel bis zur teilweisen Verflüchtigung des Salmiaks und bringt es zur Elektrolyse.

Apparat und Versuchsanordnung sind die bei Bunsen üblichen und in diesem Handbuche mehrfach erörtert.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Reaktionsprodukt in eine erwärmte Reibschale gebracht und zerstoßen, worauf die Metallkugeln herausgesucht werden; an dem die Kathode bildenden Platindraht fand sich meist ein 2 bis 6 g schweres Stück von Cer vor.

Um aus den bei jedem Versuche hinterbleibenden Rückständen die reinen Chloride zurückzugewinnen, übergießt man die von allen auslesbaren Bruchstücken — des Zersetzungstiegels — befreiten Salzrückstände mit verdünnter Salzsäure, wobei unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoff und etwas selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff eine Lösung erhalten wird, welche durch Abdampfen von Kieselsäure befreit und mit Ammoniak gefällt wird; der Niederschlag wird mit Oxalsäure gekocht und so das reine oxalsaure Cer gewonnen, das durch Glühen in Oxyd übergeführt und durch Salzsäure in Chlorür verwandelt wird.

[1] Dufau, Compt. rend. **131**, p. 541 (1900).
[2] Dufau, daselbst **135**, p. 963 (1902).
[3] Pogg. Ann. Phys. Chem. **156**, p. 466.
[4] Nach Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **155**, p. 366.

W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiß haben ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid, dem vorteilhaft etwas Kaliumnatriumchlorid beigemengt ist, leicht größere Mengen von Cermetall gewonnen werden können. Ihr Schmelzgefäß bestand aus einem doppelwandigen Kupfertiegel, der durch Wasser gekühlt werden konnte; dadurch wurde die Bildung einer festen Salzschutzschicht an der Tiegelwand erreicht. Die angewandte Stromstärke betrug 30 bis 40 A. bei 12 bis 15 Volt. Aus 200 g wasserfreiem Chlorür wurden 87 g Metall in kompakten Kugeln erhalten; dasselbe enthielt 99,92% Ce.

Das ganz reine, trockene Metall wird von der Luft wenig angegriffen und behält einige Stunden seinen Metallglanz, überzieht sich dann aber mit einer schwarzen Oxydschicht; haftet dem Metall noch eine Spur Chlorür an, so erfolgt Umwandlung in Cerhydroxyd; man bewahrt das Metall deshalb unter Benzol auf. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heißem Wasser schneller unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Alle verdünnten Säuren lösen das Metall leicht, dessen Dichte (in CCl^4 bestimmt) zu 6,786 gefunden wurde. Salpetersäure, namentlich konzentrierte, verwandelt das Metall mehr oder weniger in einen braunen, amorphen Körper. Beim Reiben des Metalls mit einer Stahlbürste oder einem Schleifstein tritt lebhaftes Funkensprühen ein, wie Hillebrand u. Norton es schon beim Ritzen mit einer Nadel beobachtet haben.

Durch Elektrolyse von reinem Ceroxyd in geschmolzenem Kryolith unter Verwendung einer Eisenkathode wurde eine graue, glänzende, sehr spröde Legierung erhalten, die 9,44% Si, 15,43% Fe, 41,81% Ce und 32,94% Al enthielt.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wurden die phosphorhaltigen Rohoxyde durch elektrische Schmelzung in ein Gemisch von Karbiden und Phosphiden übergeführt, die sich leicht in Salzsäure lösten[1]: $2CeC^2 + 6HCl = 2CeCl^3 + C^2H^2 + C^2H^4$.

Um das Cer, welches mit Lanthan und Didym vergesellschaftet vorkommt, von diesen zu trennen, bedient sich Bricout[2]) des Cerbichromats; dasselbe, von der Zusammensetzung $CeO^2, 2CrO^3, 2H^2O$, scheidet sich bei der Elektrolyse der betreffenden Karbonate in Chromsäure unter der Einwirkung eines Stromes von 2,5 bis 3 Volt Spannung auf einer Anode von großer Oberfläche in kleinen, orangeglänzenden Kristallen ab, während Lanthan und Didym in Lösung bleiben. Wird das Cerbichromat mit heißem Wasser behandelt, so geht es zuerst in gelbes Chromat, darauf in Cerhydroxyd über.

Es gelingt so, aus den aus Cerit hergestellten käuflichen Oxyden direkt reines Cersalz herzustellen.

Lanthan

wurde ebenfalls von Hillebrand und Norton durch Elektrolyse von Lanthanchlorür in erheblicheren Mengen dargestellt.

Das Chlorür wurde durch Fällen des schwefelsauren Salzes mit Oxalsäure, Glühen des Oxalates und Auflösen des dadurch gebildeten Oxydes in Chlorwasserstoffsäure erhalten; wasserfrei wurde es durch Glühen mit Salmiak.

[1]) Ann. Chem. **320**, p. 231 (1902).
[2]) Comp. rend. 1894 p. 145; cf. Erk, Zeitschr. f. Chem. **1871**, p. 100.

Die Darstellung ist genau wie die des Cers, ebenso schließen sich die Eigenschaften des Lanthans eng an die des Cers an; nur ist es weniger luftbeständig, läuft schon in trockener Luft stahlblau an, ist nicht so duktil und etwas härter. Das spezifische Gewicht wurde bei dem direkt abgeschiedenen Metalle zu 6,163, bei dem umgeschmolzenen zu 6,049 gefunden. Die Entzündungstemperatur in Luft und Sauerstoff liegt höher als die des Cers; Späne, welche bei dem Bohren, Feilen, Ritzen, Schaben, Schlagen an Feuerstein etc. erhalten werden, entzünden sich nicht an der Luft von selbst, verbrennen aber in der Flamme mit prachtvoller Lichterscheinung.

Ganz rein war das Metall übrigens nicht. 100 Teile desselben bestanden aus:

Lanthan	93,95
Didym	0,51
Eisen	0,42
Silicium	0,22
Cer	—
Aluminium	—

Didym

ist ebenfalls und auf demselben Wege wie die beiden vorigen von Norton und Hillebrand[1]) elektrolytisch aus Chlorür abgeschieden worden.

In seinen Eigenschaften schließt es sich mehr dem Lanthan als dem Cer an. Die Farbe ist nicht rein weiß, sondern zeigt einen deutlichen Stich ins Gelbliche; angezündet verbrennt das Metall mit blendender Lichterscheinung. Von polierten Flächen des Didymmetalls reflektiertes Licht zeigt die Absorptionsstreifen, welche das Didymoxydul unter denselben Umständen erkennen läßt, nicht.

Das spezifische Gewicht des umgeschmolzenen Metalls ergab sich zu 6,544.

Neodym

wurde von Muthmann, Hofer und Weiß nach demselben Verfahren wie das Cer durch Elektrolyse von geschmolzenem Neodymchlorid gewonnen. Schwierigkeiten ergeben sich daraus, daß Neodymchlorid leichter schmilzt und besser leitet als Cerchlorür, während anderseits Neodymmetall bedeutend höher schmilzt als Cer. Zusatz von Chlorbaryum, wodurch die Leitfähigkeit des Salzes herabgedrückt und demgemäß die Temperatur erhöht wurde, beseitigte in befriedigender Weise die Schwierigkeit.

Das Neodym ist dem Cer ähnlich: silberweiß, von lebhaftem Metallglanz, ist es härter und viel schwerer schmelzbar als dieses. Unter Kaliumnatriumchlorid läßt es sich im Gegensatz zu Cer im Porzellantiegel nicht zusammenschmelzen, da es mit dem Porzellan unter Bildung von schwarzem Silicid heftig reagiert. An der Luft hält es sich weniger gut als Cer. Säuren, auch konzentrierte Salpetersäure lösen das Metall unter Wasserstoffentwicklung; Kalilauge ist auch in der Wärme ohne Einwirkung. Die Halogene wirken lebhaft ein[2]).

Gallium

wurde 1875 von Lecocq de Boisbaudran in der Zinkblende von Pierrefitte (Hautes-Pyrénées) entdeckt (s. S. 231). Behufs Darstellung des Metalles wird die Blende mit Königswasser behandelt, und die filtrierte Lösung mit Zink reduziert; man filtriert ausgeschiedenes Blei, Kupfer,

[1]) Hillebrand & Norton, Pogg. Ann. Phys. Chem. **156**, p. 466.
[2]) Ann. Chem. **320**, p. 231 (1902).

Cadmium etc. ab und kocht das Filtrat bei Gegenwart von Zink bis zur Abscheidung einer weißen Fällung, welche abfiltriert, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; man filtriert wiederum und leitet, nachdem man Natriumacetat und Essigsäure dem Filtrate zugefügt hat, von neuem Schwefelwasserstoff ein, wobei ein Gemisch von Gallium- und Zinksulfid niedergeschlagen wird, welches man in Salzsäure löst. Das Zink kann auf verschiedene Weise, z. B. durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak oder Soda, größtenteils entfernt werden; oder man kann mit Baryum- oder Calciumkarbonat das Galliumoxyd ausfällen, wobei das Zink in Lösung bleibt. Das Galliumoxyd wird in Sulfat übergeführt, dieses mit Aetzkali übersättigt und dann in konzentrierter Lösung zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Zum guten Gelingen der Elektrolyse ist es erforderlich, daß die Anode 6- bis 13mal größer gewählt wird als die Kathode[1]).

Das abgeschiedene Gallium wird unter warmem Wasser von dem Elektrodenbleche abgeschabt.

Gallium ist silberweiß, ziemlich hart und spröde; es schmilzt bei 30,15° ¹.

Thallium.

Das Thallium findet sich in kleiner Menge in vielen Schwefelkiesen und Kupferkiesen und in einigen lithiumhaltigen Glimmern: werden die Kiese geröstet, so entweicht das Thallium mit dem Flugstaube, der denn auch das geeignetste Material zur Gewinnung des seltenen Metalles darstellt. Man zieht denselben mit kochendem Wasser aus, fällt die konzentrierte, klare Lösung mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag und trägt ihn allmählich in sein halbes Gewicht heißer Schwefelsäure ein, worauf man bis zum Vertreiben der Salzsäure und des größten Teils der Schwefelsäure erhitzt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Arsen, Antimon, Wismut, Quecksilber und Silber zu fällen. Zum Filtrate setzt man Ammoniak, um Eisen und Aluminium zu fällen. Aus der filtrierten und konzentrierten Lösung kristallisiert reines Thalliumsulfat, welches gelöst und in gewöhnlicher Weise durch Elektrolyse zersetzt wird. Das ausgeschiedene Metall wird umgeschmolzen und in Barren gegossen[2]).

F. Förster[3]) gibt folgendes Verfahren zur Gewinnung des Thalliums aus dem Flugstaub der Kiesöfen an: 3 kg des letzteren werden in einem Steintopf mit 8 bis 10 l Wasser übergossen und durch halbstündiges Einblasen von Dampf ausgekocht. Die Lösung wird abgezogen, mit 2 kg Kochsalz verrührt und das ausgeschiedene Thalliumchlorür mit Kochsalzlösung gewaschen. Zur Reinigung (von As) wird dasselbe in Sulfat übergeführt und nochmals mit Chlornatrium gefällt. Man erhält so 30 bis 50 g reines TlCl. Dieses wird mit der doppelten Menge des zur Bildung des neutralen Sulfates nötigen Quantums Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, der erkaltete Rückstand in Wasser gelöst und unter Verwendung von Platin als Anode und Kupfer als Kathode mit Strömen einer Dichte

[1]) Compt. rend. 1875, 1878, 1880.
[2]) Cf. Lepierre, Compt. rend. **116**, p. 580.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, p. 71.

von 1,3 bis 1,5 A. auf 100 qcm und einer Spannung von 3,5 Volt elektrolysiert. Das nach 3 Stunden in großen glänzenden Blättern und Nadeln abgeschiedene Metall wird rasch von der sauren Lauge befreit, von der Kathode mit Glasspatel entfernt und unter Cyankalium zusammengeschmolzen.

Das so hergestellte Metall ist rein, bläulich weiß, weicher als Blei, ist sehr geschmeidig, aber wenig zähe; sein spezifisches Gewicht ist 11,9. Es schmilzt bei 290° und läßt sich im Wasserstoffstrome destillieren.

Zinn.

Elektrolytische Methoden zur Gewinnung von Zinn haben Anwendung zum Zugutemachen von Schlacken und zum Entzinnen von Weißblechabfällen gefunden.

Zur Gewinnung des Zinns aus Schlacken bis herunter zu einem Gehalte von 4%, wie sie beim hüttenmännischen Betriebe fallen, wurde eine Zeitlang auf den Zinnwerken von Robertson und Beme zu Tostedt bei Hamburg nach Bohne[1]) folgendermaßen gearbeitet. Die Schlacken wurden granuliert und mit heißer verdünnter Schwefelsäure unter jeweiligem Umrühren behandelt; es resultierte ein teils aus gallertartiger, teils aus körniger Kieselsäure bestehender Rückstand mit 0,5 bis 0,8% Zinn und eine zinn- und eisenhaltige, schwefelsaure Lösung; dieselbe wurde durch Filterpressen geschickt und ging dann zur Elektrolyse unter Benutzung von Hartzinnanoden, während die Preßkuchen wieder in die Schmelzflammöfen gelangten.

Die Schwefelsäure zum Auslaugen der Schlacken etc. ersetzten Brandenburg und Weyland[2]) durch heiße Natriumbisulfatlösung.

Von immer steigender Bedeutung ist die elektrolytische Entzinnung von Weißblechabfällen; eine große Anzahl von Patenten legt beredtes Zeugnis ab von dem Suchen nach „neuen" Verfahren. Eine vor kurzem in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge", Band VII (1902) von Hans Mennicke über die „Verwertung spez. Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen" erschienene Veröffentlichung gibt eine Zusammenstellung und Besprechung der zahlreichen Erfindungen auf diesem Gebiete. Wir können uns hier mit der Feststellung des Prinzips begnügen.

Man unterscheidet zwei prinzipiell verschiedene Verfahren; bei dem einen wird in saurer, bei dem anderen in alkalischer Lösung gearbeitet. Die sauren Verfahren verwenden verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so daß das Bad immer etwa 1% freie Säure enthält. Die Weißblechabfälle werden in Körbe aus Drahtgeflecht sorgfältig verpackt, so daß sie nicht zu fest liegen, und als Anoden in den Stromkreis geschaltet; als Kathode dient Kupfer oder ein anderes Metall. Die notwendige Laugenbewegung zur Erzielung gleichförmiger Konzentration wird entweder durch starke Strömung des Elektrolyten oder durch Bewegung der Anoden erzielt. In letzterem Falle werden die Anoden durch Verbindung mit Exzenter auf einer Achse beständig auf und ab bewegt, oder sie liegen im Bade auf pulsierenden Rosten, oder sie werden auf einem durch das Bad gezogenen endlosen Bande durch

---

[1]) D.R.P. Nr. 96198; Bohne, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 245 (1899).
[2]) D.R.P. Nr. 123764 von 1901.

den Elektrolyten transportiert. In allen Fällen wird das Zinn von den Anoden weggelöst und schwammig auf den Kathoden niedergeschlagen. Das Eisen der Blechschnitzel wird natürlich ebenfalls mehr oder weniger angegriffen, so daß die Badflüssigkeit allmählich eine Eisenlösung wird.

Die sauren Verfahren bringen mancherlei Schwierigkeiten mit sich. Die Zellen bedürfen für den sauren Elektrolyten eines säurebeständigen Materials — man findet z. B. mit Kautschuk ausgekleidete Wannen —, die Eisenrückstände sind schwer verwertbar, Lacke und Anstriche des Weißblechs lösen sich schwierig ab und erschweren das Auflösen des Zinns, die aufzuwendende Spannung ist verhältnismäßig groß.

Daher zieht man auf den größeren Werken, deren es in Deutschland eine ganze Anzahl, z. B. in Essen (von wo aus durch H. Goldschmidt diese Industrie ins Leben gerufen ist), Krefeld, Duisburg, Uerdingen a. Rh. u. s. w., gibt, das alkalische oder Stannatverfahren vor, welches als Elektrolyten Natronlauge verwendet. Diese löst die Lacke etc. leicht auf, führt das Zinn glatt in Zinnsäure über, ohne daß sie das Eisen angreift, und gestattet aus letzterem Grunde auch die Verwendung von Eisen als Zellenmaterial.

Die Anordnung der Badausrüstung wird wie bei dem sauren Verfahren getroffen; der Elektrolyt enthält ca. 2% Zinn; die Fällung wird bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach Mennicke genügen 150 cbm Lauge — bei einer Anzahl von etwa 50 Zellen à 3 cbm Gehalt und zwei Sammelbassins à 25 cbm, die im Mittel ungefähr halb gefüllt sein mögen — mit einem Gehalt von 7% an Gesamtnatron als Na^2O mit 50% freiem Natron zur Entzinnung von 30 t Weißblechabfall in 24 Stunden. Die rückständigen Eisenschnitzel, der Schrott, gehen als ein wertvolles Nebenprodukt auf die Hütte. Der Elektrolyt bleibt lange brauchbar und ist eventuell leicht zu regenerieren.

Zur Erzielung dichter Niederschläge wird vielfach Chlornatrium dem Bade zugesetzt; notwendig ist dieser Zusatz indessen nicht, der Gehalt des technischen Aetznatrons an Chlorid ist zur Erzielung des Effekts genügend.

Blei.

Unterwirft man eine Bleisalzlösung der Elektrolyse, so verläuft dieselbe entweder so, daß an der Kathode Metall abgesetzt wird, oder so, daß das Blei als Superoxyd an der Anode zur Abscheidung gelangt oder endlich so, daß beide Vorgänge statthaben.

L. Glaser[1]) hat die Bedingungen festgestellt, unter denen Bleimetall an der Kathode in fester, zusammenhängender Schicht abgeschieden werden kann. Dieselben liegen günstiger als beim Zink, da die Säurekonzentration sich leichter so weit herabdrücken läßt, daß die Entladungsspannung der Bleiionen kleiner ist als die der Wasserstoffionen. Unter Verwendung von Bleianoden und genügendem Rühren gelingt es, Blei aus sauren Lösungen von Bleinitrat oder Acetat in zusammenhängenden dicken Platten abzuscheiden. Die Schwammbildung beim Blei beruht ebenso wie beim Zink auf der Abscheidung basischer Salze auf der Kathode, und alle Mittel, die diese lösen, wie geringe

[1]) L. Glaser, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 365 u. 381 (1900).

Mengen von Persulfat oder Hypochlorit, oder reduzieren, wie Hydrochinon, Pyrogallol etc., verhindern die Schwammbildung. Bei geringen Stromstärken kann man auch aus schwerlöslichen Bleisalzen, namentlich aus Bleisulfat, elektrolytisch Blei zusammenhängend abscheiden, allerdings nur so lange, bis die Säurekonzentration durch die abgeschiedene Schwefelsäure so groß geworden ist, daß der Ueberspannungswert überschritten ist, d. h. bis sich Wasserstoff vor und neben Blei ausscheidet.

Auch in alkalischer Lösung tritt Schwammbildung ein, wenn neben den in sehr geringer Zahl vorhandenen Bleikathionen Wasserstoff mit abgeschieden wird; ist die Alkalikonzentration nicht zu groß, so kann Blei auch aus alkalischen Lösungen zusammenhängend gefällt werden. Die Hydroxylionen bedingen zwar eine Verminderung der Wasserstoffionen, also eine Erschwerung der Wasserstoffausscheidung, aber gleichzeitig auch eine starke Verminderung der Pb-Ionen infolge der Bildung von PbO^2-Ionen.

Aus ammoniakalischer Lösung von Ammonacetat, die Bleihydroxyd enthält, kann man Blei gut abscheiden; günstig dabei ist, daß in einer solchen Lösung sich keine PbO^2-Ionen bilden können.

Bereits im Jahre 1835 (s. hist. Teil S. 230) kam Becquerel auf den Gedanken, Bleierze einer elektrolytischen Aufarbeitung zu unterziehen, die ihm auch so gelang, daß er dieselbe im großen ausübte. Es kam ihm allerdings dabei weniger darauf an, das Blei als vielmehr das darin enthaltene Silber zu gewinnen[1]), welches er elektrolytisch abschied, während er die restierenden Laugen, die aus Bleichlorid und -sulfat in Kochsalzlösung bestanden, durch Kalk zersetzte.

Erst im Jahre 1876 wurde ein elektrolytisches Verfahren zur Raffination von Blei von der Electrometal Refining Company in Newyork angenommen, welches von Keith ersonnen war[2]); danach wurde das Werkblei bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen und in Platten gegossen; diese gelangten als Anoden, in Musselinsäcke eingehüllt, in die Bäder, welche aus Holz oder Kesselblech bestanden und als Elektrolyt eine Lösung von Bleiacetat oder Bleichlorid oder Bleisulfat in essigsaurem Natrium (z. B. bereitete man ein Anfangsbad aus 679 g Natriumacetat und 79 g Schwefelsäure auf $4^1/_2$ l Wasser) enthielten. Als Kathoden dienten dünne Metallbleche, auf welche sich das Blei kristallinisch absetzte und von Zeit zu Zeit abfiel; geeignete Vorsichtsmaßregeln sorgten dafür, daß dadurch kein Schaden im Betriebe entstand. Die Stromdichte betrug 20 A./qm. Das Blei der Anoden ging allmählich in Lösung, während Silber, Gold, Wismut etc. in die Musselinbeutel fielen.

Das Verfahren sollte in 48 Bädern mit je 50 Stück 16 kg schweren Platten in 24 Stunden 10 t Blei raffinieren und für 1 t Blei 67,2 kg Kohle verbrauchen.

Diese Raffination Keiths versprach mehr als sie halten konnte; sie bewährte sich nicht.

Borchers hat vorgeschlagen, Kresolsulfonsäure, die ein gutes Lösungsmittel für Bleioxyd ist, bei der Elektrolyse von Bleilegierungen

---

[1]) Cf. Becquerel, Traité de l'Electricité et de Magnétisme, 1855.

[2]) Engineering and Mining Journ. 26, p. 26. — Revue industrielle 1884, p. 414.

zu verwenden; dieselbe verhindert die Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode in wirksamster Weise und liefert bei ihrer Oxydation wertvolle Nebenprodukte. Bei einer Stromdichte von 20 A. pro Quadratmeter beträgt aber trotz der energischen Depolarisationskraft des Elektrolyten die pro Bad aufzuwendende elektromotorische Kraft noch fast 0,5 Volt. Demnach würde zur Fällung von 1000 kg Blei in 24 Stunden eine Kraft von 9 bis 10 HP nötig sein, was einem Kohlenverbrauche von 400 bis 500 kg entspricht.

Nach dem Verfahren von Tommasi[1]) enthält der Elektrolyt Bleiacetat und Alkali; die Anoden bestehen aus silberhaltigem Werkblei und werden zu zweien mit einer aus Aluminiumbronze hergestellten Kathode in Scheibenform angeordnet. Die Scheiben, die in der Minute 1 bis 2 Umdrehungen machen, haben 3 cm Durchmesser, 18,9 mm Dicke und tauchen zur Hälfte in die Flüssigkeit ein. Die kleinen schwammigen Bleikristalle, welche sich auf der Kathode absetzen, werden durch Bürsten gelöst, fallen auf ein Drahtsieb, werden abgewaschen. ausgepreßt und mit 2 bis 3% Holzkohle verschmolzen. — Das Silber wird zusammen mit dem größten Teil des Arsens und Antimons an der Anode gesammelt und mit Salpeter und etwas Borax eingeschmolzen. wodurch Arsen und Antimon vom Silber getrennt werden.

Tommasi schätzt die Kosten des Verfahrens bei Benutzung von Dampfkraft auf 6,50 bis 8 M. pro Tonne, doch dürfte das eine zu günstige Schätzung sein. Denn das sich auf der Anode abscheidende Bleisuperoxyd bewirkt eine Verbrennung der Essigsäure, die demgemäß erneuert werden muß. Das Bleisuperoxyd geht dabei in Oxyd über, welches gelöst und in den Stromkreis zurückgeführt wird. Die auf der Oberfläche der Anode sich bildenden bezw. absetzenden Oxyde erhöhen den Widerstand; da sie zudem nicht gleichmäßig die Anoden bedecken, so werden die nicht bedeckten Stellen energischer angegriffen und so schließlich die Anode durchlöchert. Der Prozeß muß auf solche Weise vorzeitig unterbrochen werden. Das verursacht natürlich alles erhebliche Kosten, die das Verfahren nicht verlockend machen.

Dagegen bewährt sich in Nordamerika ein Verfahren von Betts[2]), nach dem es vor allem gelingt, das beim Hüttenprozeß dem Blei verbleibende und dasselbe für Farbstofffabrikation unverkäuflich machende Wismut zu entfernen[3]). Der Elektrolyt besteht nach Habers Mitteilungen über den Prozeß aus einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure, wie man sie erhält, wenn man 35%ige Flußsäure auf die Hälfte verdünnt, mit Quarz sättigt und der Lösung einen Bleigehalt von 100 g pro Liter zuführt. Die Anoden bestehen aus Werkblei, das in Platten von 75 cm Länge, 65 cm Breite und 25 mm Dicke mit Nasen zum Auflegen auf die Badränder gegossen wird. Die Zelle ist ein Holzkasten (2,13 m lang, 1,05 m tief, 0,75 cm breit) mit innerem Teer-Asphaltanstrich und wird mit 22 Anoden und 23 Kathoden besetzt, die nach dem Multiplensystem der Kupferraffinerien (s. S. 485) geschaltet werden.

---

[1]) Cowper-Coles, Elektroch. Zeitschr. 5, p. 68 (1898); Compt. rend. 122, p. 1122 u. 1476 (1896); eingehende Beschreibung des Verfahrens in Eclairage électrique 9, p. 40 (1896); auch Zeitschr. f. Elektr. 3, p. 310.

[2]) U.S.A.P. Nr. 679824.

[3]) Haber, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 390 (1903).

Die Kathoden bilden dünne Bleche von Elektrolytblei. Dieselben werden auf dünnen Eisenplatten, die in einigen reservierten Bädern als Kathoden eingehängt sind, erzeugt; das Festwachsen der Bleiplatte an die Eisenmutterplatte wird durch einen ganz leichten Ueberzug der letzteren mit Paraffin verhindert. Die am besten geeigneten elektrischen Größen sind noch nicht endgültig festgestellt; Betts empfiehlt eine Stromdichte von 107 A./qm; die Spannung beträgt pro Bad nebst Zuleitungen 0,36 bis 0,42 Volt; die Stromausbeute steigt bis 90%. Die elektrolytischen Bleiplatten werden mit 7,5 mm Stärke aus den Bädern genommen, da das Blei knospig nach den Anoden hinüberwächst und dadurch Kurzschlußgefahr hervorgerufen wird.

Von den Verunreinigungen des Rohbleis gehen Zink, Eisen, Kobalt, Nickel (Zinn?) in Lösung, und da diese im Anodenblei nur in kleinen Mengen enthalten sind, so bleibt der Elektrolyt lange brauchbar; die übrigen Begleitmetalle bleiben im Anodenschlamm, der in metallischer Form als Schwamm auf der übrigbleibenden Anodenseite sitzen bleibt und von dieser nach dem Herausheben aus dem Bade sehr leicht abgestrichen werden kann. Der Anodenschlamm enthält

	Ag	Pb	Cu	Sb	As	Fe	Zn + Bi
I.	28	16	9	27	12	1½	Spur
II.	23	10	22	21	6	1	„

Aus Rohblei mit

Cu	Bi	As	Sb	Ag	Fe	Zn	Au
0,75	1,22	0,936	0,683	1,2	—	— %	50 g
per Tonne wurde erhalten Reinblei mit							
0,0027	0,0037	0,0025	0,000	0,01	0,0022	0,0018%	0,0000

Die Electrical Lead Reduction Co. in Niagara Falls, Newyork, erzeugt Blei aus Bleiglanz.

Das Verfahren, welches diese Gesellschaft ausführt, besteht darin, daß reiner, gepulverter Bleiglanz in Schalen aus antimonhaltigem Blei ausgebreitet in verdünnter Schwefelsäure elektrolysiert wird; hierbei bildet der Bleiglanz die Kathode, der Boden einer darüber angeordneten Bleipfanne die Anode. Das Metall wird in Schwammform aus dem Erz abgeschieden, während der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht und durch unvollständige Verbrennung gewonnen wird. Der Bleischwamm ist nach dem Waschen und Trocknen fertig zum Gebrauch für Akkumulatoren. Der größere Teil wird jedoch zu Bleiglätte oxydiert, die in der Glas- und Kautschukfabrikation benötigt wird. Die Tagesproduktion beträgt 2 t, doch besitzt die Anlage Raum für eine Produktion von 10 t.

Versuche, Blei durch **Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei** darzustellen, sind mehrfach gemacht worden, haben indessen bisher zu keinem technischen Erfolge geführt.

Es wurde bereits über ein Verfahren von R. Lorenz auf S. 469 berichtet; hier sei noch ein solches von Lyte [1][2] erwähnt, das allerdings von seinem Erfinder selbst inzwischen aufgegeben worden ist[3].

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 7264 von 1893.

[2]) Engl. Pat. Nr. 7594; D.R.P. Nr. 74530 u. 75781; U.S.A.P. Nr. 510276. Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 103. — Elektroch. Zeitschr. 1, p. 69.

[3]) Chem. News 82, p. 271 (1900).

Lyte führt geschmolzenes Werkblei in einem Konverter durch Einblasen von Luft in Bleioxyd über, welches mit Salzsäure in einer Steinzeugnaßmühle bis zur fertigen Chloridbildung gemischt wird. Gleichzeitig sich mitbildende Chloride anderer Metalle, wie Chlorsilber, werden mit starker Salzsäure oder mit konzentrierten Salzlaugen ausgezogen. Das gewaschene und getrocknete Chlorblei kommt dann zur Elektrolyse in den durch Fig. 278 dargestellten Apparat, dessen Kathode aus geschmolzenem Blei L besteht, welches durch Ofenfeuerung im Schmelzen erhalten wird und sich in einem Kessel A aus Gußeisen befindet. Letzterer ist verzinnt, wenn er zur Stromleitung dient;

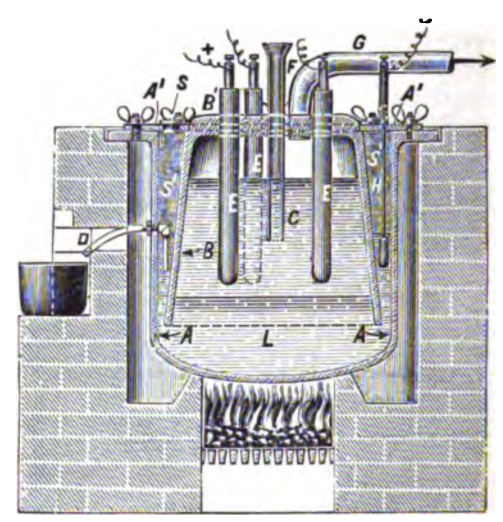


Fig. 278. Elektrolyseur Lyte.

anderenfalls wird dies durch einen Stab H aus verzinntem Eisen bewerkstelligt.

Ueber dem Blei befindet sich unter einer Glocke B, die aus einem den Angriffen des Chlors widerstehenden Materiale hergestellt sein soll. das geschmolzene Chlorblei, in welches die Anoden E tauchen, während der Trichter F zur Beschickung mit Chlorblei dient. Das Rohr G leitet das Chlor ab; daneben befindet sich noch ein — in der Abbildung nicht sichtbares — Gaszuleitungsrohr, welches in den Anodenraum mündet; durch dasselbe soll, um während des Einschmelzens eine Oxydation von Bleichlorid durch den Luftsauerstoff zu verhüten, Stickstoff oder Chlor eingeleitet werden.

Das gebildete Blei fließt durch D ab. Die Anoden E (Fig. 279) bestehen aus ausgebohrten Retortenkohlen, die mit geschmolzenem Blei E′ gefüllt sind, in welches ein verzinnter Eisen- oder Kupferstab J′ taucht, der mit einer Klemme J verbunden ist, welche so in die Kohle paßt, daß noch ein genügender Raum bleibt, um bei der durch die Wärme erfolgenden Ausdehnung ein Brechen zu verhindern [1] [2].

[1]) Engl. Pat. Nr. 7264 von 1893.

[2]) Engl. Pat. Nr. 7594; D.R.P. Nr. 74530 u. 75781; U.S.A.P. Nr. 510276. Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 103. — Elektroch. Zeitschr. 1, p. 69.

Ueber Bleigewinnung s. a. bei Wismut.

Von **Bleiverbindungen** seien die folgenden erwähnt:

Plumbichlorid, $PbCl^4$, wird durch Elektrolyse von $PbCl^2$ in Salzsäure in fast theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man den Strom auf eine Blei- und eine Kohlenanode verteilt, die übereinander, die Kohle unter das Blei, angeordnet sind. An der Bleianode bildet sich stetig $PbCl^2$, welches durch das an der Kohle entwickelte Chlor zu $PbCl^4$ oxydiert wird. Am besten erhält die Kohleanode $^3/_5$ des Gesamtstromes mit einer Stromdichte von 4 A./qm, die Bleianode $^2/_5$ mit 3 A./qm. Das Plumbichlorid läßt sich durch Zusatz konzentrierter salzsaurer Lösungen der Chloride von Ammoniak, Pyridin oder Chinolin in Form von ziemlich beständigen, wenig löslichen Doppelsalzen abscheiden[1]).

Ammoniumplumbichlorid $(NH^4)^2PbCl^6$ zersetzt sich erst bei 220°.

Chinolinplumbichlorid ist in mäßig verdünnter Salzsäure fast unlöslich[1]).

Plumbisulfat s. S. 338.

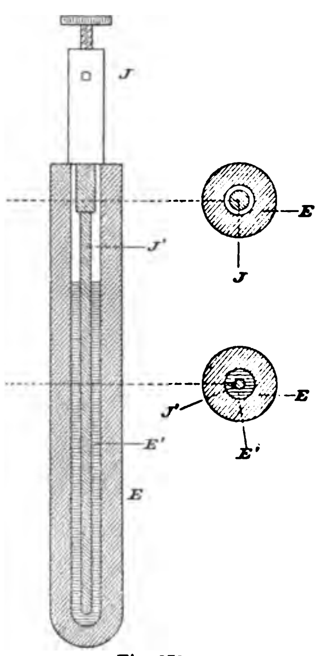


Fig. 279.
Anode zum Elektrolyseur Lyte.

Bleisuperoxyd PbO^2 [2]) stellt in amorphem, fein verteiltem Zustande die chemische Fabrik Griesheim-Elektron[3]) durch direkte Umwandlung von Bleioxyden wie Glätte, Mennige u. a. auf elektrolytischem Wege dar. Die Umwandlung derselben vollzieht sich in einer Lösung des Chlorids eines Leichtmetalls oder anderer Halogensalze desselben bezw. eines Gemisches von solchen, in welchen das Bleioxyd suspendiert ist, und welche vermittels einer unlöslichen Anode (Platin, Kohle) und einer Kathode aus beliebigem Metall, welche vorteilhaft in einem mit Pergamentpapier oder dichtem Zeug bespanntem Rahmen steckt, bei ca. 3 Volt und entsprechender Stromstärke elektrolysiert wird. Es entwickelt sich an der Anode keine Spur Chlor, während an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Das in ständiger Bewegung gehaltene Bleioxyd färbt sich nach und nach braun und ist am Ende der Reaktion schwarzbraun gefärbt. Durch Abkürzung der Reaktionszeit kann man jeden gewünschten Stärkegrad von PbO^2 erzielen, was bei der Bevorzugung von 80%igem Superoxyd seitens der Zündholzfabrikanten wesentlich ist. Der Prozeß dürfte sich im Sinne folgender Gleichungen abspielen:

$$1.\ Pb\begin{matrix}<ONa\\ <ONa\end{matrix} + NaOCl + H^2O = PbO^2 + 2NaOH + NaCl$$

---

[1]) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 512 (1902). Elbs u. Nübling, das. 9, p. 776 (1903); s. a. F. Förster, daselbst 8, p. 525.

[2]) S. Elbs u. Forssell, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 760 (1902); A. Hollard, Compt. rend. 136, p. 229 (1903).

[3]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. Nr. 124512 von 1900.

$$2.\ Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{<ONa}{<ONa} + \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl} = PbO^2 + 2\,NaCl.$$

P. Ferchland[1]) elektrolysiert Bleinitratlösungen zwischen Eisendrahtanoden und mit Bleirohr überzogenen Eisenstäben als Kathoden und neutralisiert die frei werdende Säure durch Bleioxyd.

Luckow[2]) verwendet als Elektrolyt die 1½%ige wässerige Lösung einer Mischung aus 99,5% Na^2SO^4 und 0,5% $NaClO^3$, schwach mit Schwefelsäure angesäuert. Als Anode wird Weichblei, als Kathode

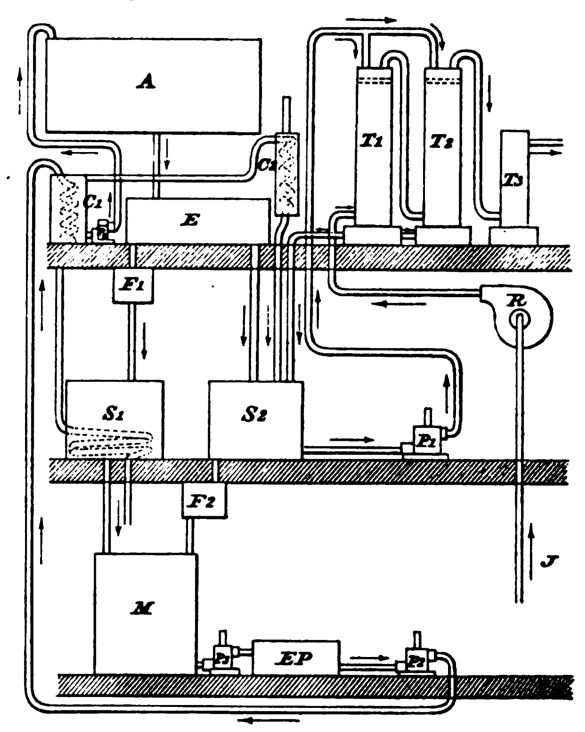


Fig. 280. Bleiweissgewinnung nach Ferranti-Noad.

Hartblei verwendet. Die Stromdichte beträgt 0,2 A./qdm und die Spannung 2,8 Volt. Vorsichtig werden während der Arbeit Luft und Wasser zugeführt.

Rontschewsky kombiniert die Darstellung von Zink und Bleisuperoxyd, indem er der zu elektrolysierenden Zinklösung etwas Chlorat zusetzt und eine Bleiplatte als Anode benutzt. Das Bleisuperoxyd bildet sich dabei nicht auf der Anode, sondern in gewisser Entfernung von derselben und wird als zartes Pulver gewonnen[3]).

Bleichromat wollen Browne und Chaplin[4]) auf folgendem Wege gewinnen. In einer durch Diaphragma geteilten Zelle wird unter Anwendung von Bleianoden eine Lösung von Alkaliacetat oder

[1]) Ferchland, D.R.P. Nr. 140317 von 1902.
[2]) Luckow, D.R.R. Nr. 91707 u. 105143.
[3]) Rontschewsky, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 579.
[4]) U.S.A.P. Nr. 538998 von 1895.

Alkalinitrat elektrolysiert; man erhält dabei lösliche Bleisalze und eine Alkalihydratlösung; diese wird zur Fällung einer Lösung von Chromalaun verwendet; das so gewonnene Chromhydroxyd wird in überschüssigem Alkali gelöst und diese Lösung elektrolysiert; dabei erhält man Alkalichromat, welches man zur Fällung des zuerst gebildeten Bleisalzes verwendet, s. a. [1]).

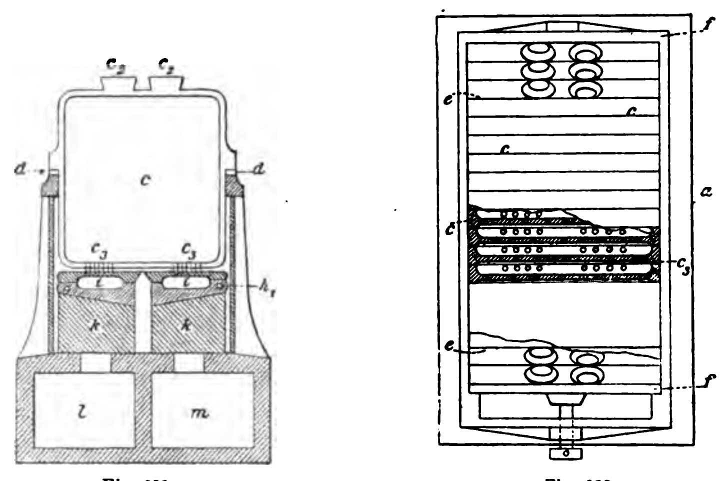


Fig. 281. Fig. 282.
Elektrolyseur Ferranti-Noad zur Bleiweissdarstellung.

Die **elektrolytische Bleiweissfabrikation** findet mehrfach Anwendung. Zum Zwecke der Fabrikation steckt Bleeker Tibbits in Newyork[2]) Bleielektroden in ein elektrolytisches Bad, welches aus einer Lösung von Natriumnitrat und Ammoniumkarbonat oder von Ammo-

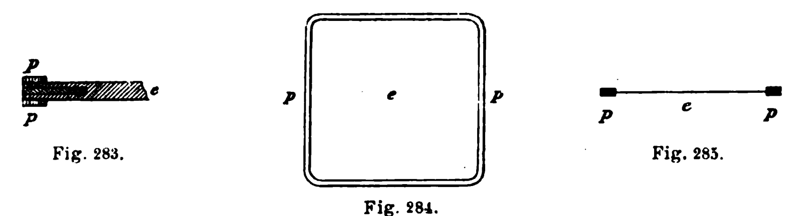


Fig. 283. Fig. 284. Fig. 285.
Diaphragma zum Elektrolyseur Ferranti-Noad.

niumnitrat besteht. In dem Maße, wie sich Bleihydroxyd ausscheidet, wird durch ein Rohrsystem Kohlendioxyd eingeleitet.

In ganz ähnlicher Weise verfahren Bottome[3]) und Maneut[4]), während Ferranti und Noad ein Bad aus Ammonacetat und Essigsäure anwenden; sie empfehlen poröse Zellen mit den Kathoden aus Blei, die in den Bütten mit Bleianoden stehen; das Bleiweiß wird durch Einleiten von Kohlendioxyd erzeugt.

---

[1]) Rontschewsky, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 579.
[2]) D.R.P. Nr. 54542 von 1889.
[3]) U.S.A.P. Nr. 442661.
[4]) Franz. Pat. Nr. 211073.

Die Arbeit vollzieht sich in folgender Weise: man bereitet eine Lösung von Ammonkarbonat, indem eine Lösung von Ammoniak durch die Pumpe P_2 (Fig. 280 bis 285) zu den Türmen T_1 und T_2 aufgepumpt wird, wo sie durch Koks herabrieselt, während Kohlendioxyd ihr entgegenströmt, welches aus J durch R angesaugt und emporgedrückt wird[1]). Es entsteht dadurch eine Lösung von Ammonkarbonat, welche zur Umwandlung des durch Elektrolyse gewonnenen Bleiacetats in Bleiweiß dient. Das etwa aus den Türmen T_1 und T_2 entweichende Ammoniak wird in T_3 zurückgehalten und zwar durch über Koks herabrieselnde Schwefelsäure.

Die in den Elektrolyseuren E erhaltene Lösung von Bleiacetat wird durch F_1 filtriert und in S_1 durch ein Dampfrohr zum Sieden erhitzt, worauf es nach M gelangt, wo die Vermischung mit dem von S_2 kommenden Ammonkarbonat erfolgt. Es entsteht Bleiweiß, welches von der Flüssigkeit durch die Filterpresse EP getrennt wird. Das Filtrat wird durch P_2 in den Heizkessel C_1 gedrückt, um Ammoniak und kohlensaures Ammonium zu verflüchtigen, die sich in C_2 kondensieren, während das restierende Ammonacetat durch die Pumpe P_4 nach dem Reservoir A geschickt wird, welches den Elektrolyseur E versorgt.

Der Elektrolyseur a (Fig. 282) hat die Form einer Filterpresse und besteht aus Bleiplatten c, die auf hölzernen Längsleisten d ruhen und durch Diaphragmen e aus dickem Pergamente voneinander getrennt sind. Die Diaphragmen sind an den Rändern gespalten (Fig. 283), um ein Kautschukblättchen o einführen zu können und mit zwei Streifen pp aus wasserdichter Leinwand eingefaßt (Fig. 284 und 285). Man erhält so vollkommen dichte Verbindungen, und das Kautschukblättchen o verhindert, daß die Elektrolyse auch an den Rändern der Platte c erfolgt.

Die ganze Säule der Platten befindet sich in einem eisernen Rahmen und endigt an jedem Ende mit einem isolierenden Fache f. Jeder durch eine Platte und ein Diaphragma gebildete Elektrodenraum hat zwei Oeffnungen, eine Eintrittsöffnung c_2 und eine Ablaßöffnung c_3, die für die abwechselnden Elektrodenräume liegen wie Fig. 282 zeigt. Die Ablaßöffnungen sind während der Operation durch dicke Kautschukschläuche ii (Fig. 281), welche mit stark gepreßtem Wasser gefüllt werden können, verschlossen. Diese Schläuche liegen in um $h_1 h_1$ beweglichen Scharnieren hh, die durch Untersätze kk in ihrer Lage gehalten werden bis zum Entleeren des Apparates. Dann zieht man sie weg, die Scharniere hh fallen herab und die Flüssigkeiten ergießen sich in die Kanäle l und m.

Arthur G. Browne arbeitet in den Vereinigten Staaten nach folgender Methode[2]): Es wird zunächst eine Lösung von Natriumnitrat von 10° B. elektrolytisch zersetzt; diese Zerlegung geht in einer Anzahl von Holzbottichen vor sich, welche durch eine poröse Scheidewand in zwei Abteilungen geteilt sind. Am positiven Pole befindet sich ein Bleiblock, am negativen eine Kupferplatte; es bildet sich am

---

[1]) Lum. électr. 1894, p. 327. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 88; D.R.P. Nr. 84362.

[2]) L'Electricien 1895, p. 257 u. 352; Browne u. Chaplin, U.S.A.P. Nr. 551361 von 1895 u. Nr. 555232 von 1896.

ersteren Salpetersäure, welche das Blei zu Bleinitrat löst, an letzterer Natronlauge. Die beiden Lösungen von Bleinitrat und Natronlauge werden getrennt gesammelt, um darauf in entsprechenden Mengen gemischt zu werden. Es entsteht dabei Bleihydroxyd und Natriumnitrat, welches letztere in den Betrieb zurückkehrt:

$$PbN^2O^6 + 2NaOH = Pb(OH)^2 + 2NaNO^3.$$

Das Bleihydroxyd wird mit Soda behandelt und dadurch Bleiweiß gewonnen, während sich im Filtrate davon Natriumhydroxyd befindet, das durch Kohlendioxyd wieder auf Soda verarbeitet werden kann.

In Cambridge-Massachusets ist 1895 eine Anlage für eine Tagesproduktion von 225 kg Bleiweiß errichtet, welche nach diesem Verfahren arbeitet. Der Prozeß wird als billig gerühmt, das Produkt als äußerst fein, weiß und von großer Deckkraft[1]).

Luckow[2]) hat ein allgemein für Mineralfarbstoffe gültiges Verfahren ausgearbeitet, nach welchem er als Anoden die Metalle verwendet, welche den Farbstoffen zu Grunde liegen, und als Kathoden irgendwelche andere Leiter, doch am geeignetsten Material von demselben Metall wie die Anoden; die Kathoden sind von Filtertuch umhüllt, um eine Verunreinigung der von den Anoden abfallenden Farbstoffe durch Metallteilchen zu verhüten. Der Elektrolyt ist möglichst neutral und sehr verdünnt zu halten. In dieser letzteren Forderung liegt der Schwerpunkt der Luckowschen Arbeitsweise: der Elektrolyt soll so verdünnt sein, daß seine elektrolytische Dissoziation ihr praktisches Maximum erreicht hat. Neben den eigentlichen Elektrolyten befindet sich dann in dem Bade noch eine Lösung des Salzes, welches das in Lösung getretene Metall in die gewünschte Verbindung überführt — ebenfalls sehr verdünnt. So gelingt es, die gewünschten Produkte, welche sich in nächster Nähe (nicht unmittelbar an) der Anode bilden, in großer Reinheit, sehr feiner Verteilung und darum sehr hoher Deckkraft zu gewinnen.

Zur Bleiweißdarstellung dient so die $1^1/_2$ %ige Lösung von 90 Gewichtsteilen Natriumchlorat und 10 Gewichtsteilen Natriumkarbonat; der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei; die Stromdichte beträgt 20 A./qm. Während der Elektrolyse ist vorsichtig Wasser und Kohlendioxyd zuzuführen.

Das theoretisch sehr gut ersonnene Verfahren war längere Zeit in Köln versuchsweise im Betriebe; die Versuchsfabrik ist indessen aus nicht aufgeklärten Gründen geschlossen worden[3]).

W. Borchers teilt in einem soeben zur Versendung gekommenen Gutachten die Arbeitsweise in Luckows kleiner Versuchsfabrik auf der „Roten Mühle" bei Wengerohr a. d. Mosel wie folgt mit: „In einem kleinen Elektrolysierraume stehen in Serie geschaltet 10 Bäder mit je 12 Anoden und 13 Kathoden von je 800 mm Breite und 300 mm Höhe, entsprechend etwa 6 qm Anodenfläche pro Bad. Dieselben werden be-

---

[1]) Williams, Elektroch. Zeitschr. 3, p. 76 (1896).

[2]) D.R.P. Nr. 91707 u. 105143. Die Theorie des Luckow-Prozesses haben studiert: Le Blanc u. Bindschedler, Zeitschr. f. Elektr. 8. p. 255 (1902); A. Isenburg, daselbst 9, p. 275 (1903) und G. Just, ebenda 9, p. 547 (1903).

[3]) S. die Broschüre von C. Luckow „Vampyre der Industrie". 1903.

dient von einem Strome von 13 Volt und 140 A. Es kommen daher auf das Bad, einschließlich des Gesamtleitungsverlustes 1,4 Volt.

Der Elektrolyt ist in ständigem Umlauf. Oben in die Bäder zwischen den Elektroden einfließend, läuft er aus den unten als Spitzkasten ausgebildeten Holzbottichen mit dem gleichfalls zu Boden sinkenden Bleiweiß ab, einer Filteranlage zu, von welcher er nach Ausscheidung des Bleiweißes in einen Hochbehälter geführt wird, in welch letzterem er, einem Kohlensäurestrome entgegenrieselnd, wieder mit Kohlensäure gesättigt wird, um nun wieder den Elektrolysierbädern zuzufließen. Zum Ersatz des elektrochemisch verbrauchten und durch Verdunstung verlorenen Wassers werden die Waschbehälter des abfiltrierten Bleiweißes dem Elektrolyten wieder zugeführt.

Mit diesen überraschend einfachen Mitteln leistet die Anlage jetzt 3,5 bis 4 kg Bleiweiß per Kilowatt-Stunde."

Nach Hartmann[1]) können die Bleikathoden der Reinheit des Bleiweiß dadurch verhängnisvoll werden, daß sich auf ihnen Schwammblei bildet, welches abfällt und in den Farbstoff gelangt; er zieht daher Kupferoxydkathoden vor, welche auch nach der (elektrolytischen) Reduktion zu Metall die gerügten Uebelstände nicht hervorrufen sollen. Nach Borchers sind derartige unerwünschte Nebenreaktionen indessen lediglich auf Nichtbeachtung der Luckowschen Arbeitsbedingungen zurückzuführen.

Smith und Elmore endlich verwerten kupferhaltige Glätte dadurch, daß sie die Glätte in 5% essigsaurem Ammonium lösen, das Kupfer elektrolytisch abscheiden und dann das Blei durch Kohlendioxyd binden. Die schwache Lauge wird zur Wiedergewinnung des Ammoniaks und der Essigsäure mit Kalkmilch destilliert[2]). —

Japanrot, ein Lack aus mit Eosin gefärbtem Bleioxyd, stellt man durch Elektrolyse einer 10%igen Lösung von Natriumacetat mit zwei Bleielektroden dar; in den Elektrolyten gibt man eine Lösung von Eosin; das entstehende Bleioxyd nimmt den Farbstoff auf; durch Veränderung der Konzentration der Eosinlösung kann man verschiedene Nüancen herstellen; auch kann man statt Eosin andere Farbstoffe, z. B. Rhodamin, zusetzen[3]).

Wismut.

Borchers[4]) hat eine Methode ausgearbeitet, um Wismut von Blei zu trennen und beide zu gewinnen. In Hüttenwerken, welche wismuthaltige Bleierze und Hüttenprodukte verarbeiten, oder wismuthaltige Gold- und Silbererze durch Verbleiung zu gute machen, wird gegen Ende der Treibarbeit eine mehr oder weniger wismuthaltige Glätte gewonnen. Diese bildet das Rohmaterial für Borchers' „elektrolytischen Treibprozeß".

Die nachstehenden Abbildungen geben die für das Verfahren notwendigen Apparate an (Fig. 286 bis 288). Fig. 287 ist eine von oben gesehene Ansicht des leeren, unbedeckten Apparates; Fig. 286 zeigt

---

[1]) D.R.P. Nr. 139068.
[2]) Nach Smith, Engl. Pat. Nr. 790 von 1892. D.R.P. Nr. 71144.
[3]) L'Electricien 1895, p. 192.
[4]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 13.

einen Vertikalquerschnitt und Fig. 288 einen halben Vertikallängsschnitt und eine Ansicht der rechten Apparathälfte von außen.

Das Schmelzgefäß besteht aus drei Gußeisenteilen: a und k sind horizontal liegende Halbzylinder; a ist links, k ist rechts durch je eine geneigte Stirnwand geschlossen. Der dritte Teil, ein halber, hohler Eisenring v ist an seiner äußeren Peripherie mit Ansätzen versehen, welche dem Querschnitte des Ringes die Gestalt eines umgekehrten T geben. Es werden dadurch zwei halbkreisförmige Nuten gebildet, in welche zunächst Isoliermaterial eingelegt wird. Dann dienen sie auch zur Aufnahme der Flanschen f f beider Halbzylinder und damit zum Zusammenfügen des Ganzen. a, v und k bilden dann ein Schmelzgefäß, in welchem die drei Apparatteile gegen Elektrizitätsleitung voneinander isoliert sind. Dem Hohlringe v wird durch das Rohr e Wasser zugeführt. Letzteres kann bei x wieder abfließen oder, wenn der Durchfluß unbemerkt verhindert sein sollte, bei s überlaufen. Die Rohre r und p sollen den Stand der geschmolzenen Massen im Zersetzungsgefäße regeln, dienen aber auch als Abflußrohre für die Metalle. Ein Heizkanal h, welchen rußfreie Verbrennungsgase durchziehen, umgibt das Schmelzgefäß.

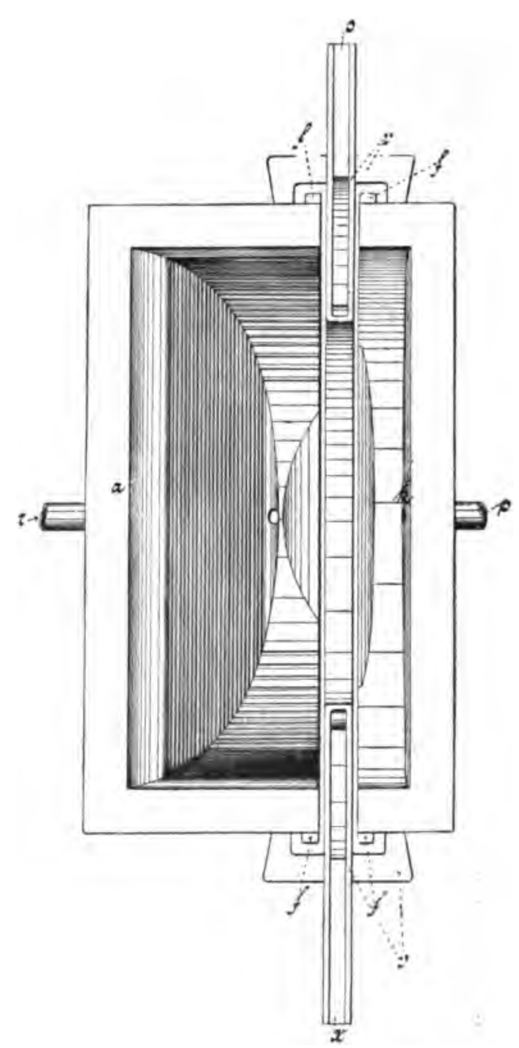


Fig. 286. Borchers Apparat zur Gewinnung von Wismut und Blei: Vertikalquerschnitt.

Man arbeitet folgendermaßen: Vor dem Anheizen läßt man durch den Kühlring v Wasser hindurchfließen und sorgt dafür, daß während des ganzen Betriebes die Wasserkühlung unterhalten wird. Nach dem Anheizen gießt man in die Rohre r und p zunächst so viel Blei ein, daß dasselbe bis in die beiden Kesselabteilungen tritt. Nun schmilzt man in dem Kessel ein Gemisch von Alkalichloriden im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte ein ($NaCl + KCl$), kann auch, um noch leichter flüssige Schmelzen zu erhalten, Erdalkalichloride beimischen.

Führt man das Einschmelzen in dem Zersetzungsgefäße selbst aus,

so muß das Salzgemisch in kleinen Portionen in dem Maße wie es schmilzt nachgefüllt werden. Große Salzmassen, die auf einmal in den Apparat gebracht werden, sind oft sehr hartnäckig beim Einschmelzen. Am ratsamsten ist es, das Salzgemisch in einem besonderen Kessel zu schmelzen und in das genügend angewärmte Zersetzungsgefäß einlaufen zu lassen.

Während des Einschmelzens muß man darauf achten, daß keine Schmelze in die Rohre eintritt, weshalb man von Zeit zu Zeit ein wenig Blei nachfüllt, aber nur so viel, daß das Metall eben am Boden sichtbar bleibt. Gegen Ende des Einschmelzens hat man der Schmelze

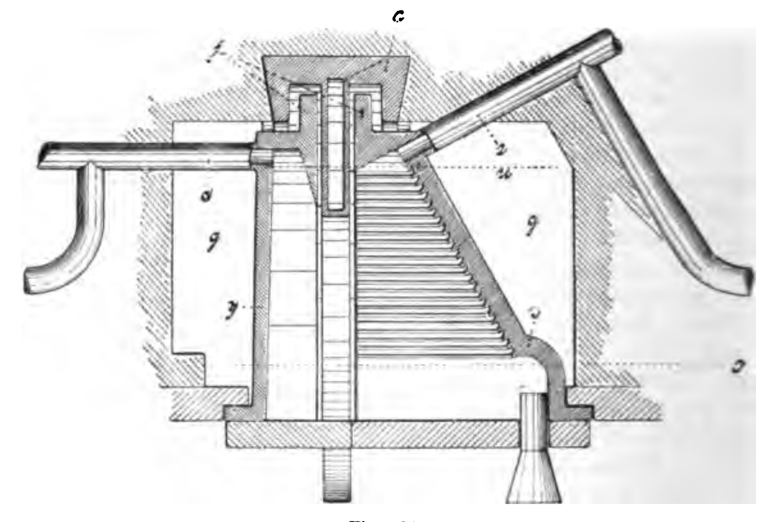


Fig. 287.
Borchers Apparat zur Gewinnung von Wismut und Blei: Unbedeckt, von oben gesehen.

die nötige Basizität zu verleihen; ist der Elektrolyt nicht stark basisch, so wird das Eisen, besonders im Anodenraume, sehr angegriffen, so daß der Apparat gar bald zerfressen ist. Als basischen Zuschlag benutzt man Glätte, welche sich übrigens besser in der Schmelze löst, wenn sie innig mit Bleichlorid gemischt oder durch Behandlung mit Salzsäure in Bleioxychlorid übergeführt ist. Diese Bleiverbindungen dürfen aber erst zugesetzt werden, wenn der Schmelztopf annähernd voll ist, denn auf blanken Eisenteilen scheidet sich daraus leicht Blei aus, das, wenn es vorzeitig in das Isoliermaterial dringt, Kurzschlüsse veranlassen kann.

So nachteilig nun anfangs ein zu zeitiger Zusatz von Bleiverbindungen werden kann, so nützlich ist derselbe für den ganzen Gang der Elektrolyse, nachdem sich die Eisenteile in der Nähe des Kühlringes mit nicht reduzierbaren und nichtleitenden Salzkrusten überzogen haben. Das verdampfende Chlorkalium ersetzt man daher am besten durch Bleioxychlorid.

Ein Undichtwerden des Apparates infolge Herausdrückens von Isoliermasse (kohlefreier Ton, Sand, Mergel etc.) ist nicht zu befürchten.

da Schmelze, welche wirklich in die Isoliermasse eindringen sollte, hier erstarrt und dann selbst die Fugen vollkommen dicht verkittet.

An den Zuschlag der Bleiverbindungen schließt man sofort die Beschickung des Apparates mit Rohblei durch den Trichter und beginnt mit der Stromzuleitung. Das Blei, welches über die in den Wandungen des Anodenraumes a ausgesparten Terrassen herabrieselt, wird auf diesem Wege zum größten Teile gelöst. In dem Kathodenraume k wird durch den Strom eine entsprechende Menge Blei niedergeschlagen. Bei Stromdichten nicht über 1000 A. per Quadratmeter wird kaum eine Spur Wismut oder Silber gelöst.

Es ist ratsam, das zu raffinierende Metall nicht zu langsam den Apparat passieren zu lassen, damit die Oberfläche häufig wechselt. Es

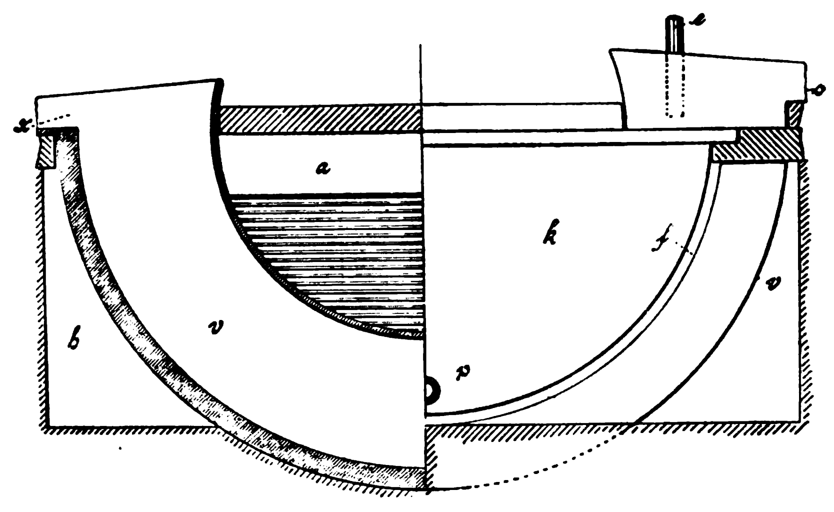


Fig. 288.
Borchers Apparat zur Gewinnung von Wismut und Blei: Halber Vertikallängsschnitt und Ansicht der rechten Apparathälfte von aussen.

soll also entweder den Apparat bis zur vollständigen Anreicherung mehrere Male passieren oder durch mehrere, hintereinander geschaltete Apparate hindurchgeschickt werden.

Bei Innehaltung der genannten Stromdichte gelingt es, ohne jeden Metallverlust neben einem sehr reinen Blei ein Rohwismut von 90 bis 95% Wismut zu erhalten.

Das Blei fließt aus dem Rohre p ab. Die oberen Ausflußöffnungen der Rohre p und r müssen so gestellt sein, daß die Höhe der Salzschmelze etwa in der Linie o, die Höhe des geschmolzenen Bleis etwa in der Linie n liegt.

Bei der Stromdichte 1000 A. pro Quadratmeter beträgt die erforderliche Spannung 0,5 Volt, so daß pro Pferdekraft und Stunde annähernd 4,5 kg Blei abgeschieden werden können.

Es sei noch erwähnt, daß mit demselben Apparate und nach demselben Prinzipe auch eine Anreicherung von Silber in armen Werkbleien erzielt werden, und daß man damit ebenso eine Scheidung anderer, leicht schmelzbarer Hütten- und Abfallprodukte vornehmen kann.

Raffination von Wismut. Das unreine Wismut kommt in ein Bad von Salpetersäure als Anode, während Platin, Kohle oder Reinwismut die Kathode bildet. Stromdichte = 160 A./qm aktiver Oberfläche. Das Reinwismut fällt von den Kathoden von selbst ab, wird mit HNO^3 gewaschen, getrocknet und eingeschmolzen[1]).

Die Norddeutsche Affinerie in Hamburg raffiniert Rohwismut mit 98 % Bi nach eigenem, nicht näher bekanntem Verfahren, welches nahezu 100 % Stromausbeute liefern soll.

Ein Wismutoxyd Bi^2O^4 wird bei der elektrolytischen Oxydation einer Wismutsalzlösung in geringer Menge als braunes Pulver erhalten[2]).

Wismut liefert bei einer Konzentration von 0,05 g (als Sulfat) auf 350 ccm Lösung, die 20 ccm Salpetersäure und 40 g Kupfersulfat enthält, ein zitronengelbes Peroxyd Bi^2O^7 (zwischen 130 bis 180°)[3]).

Chrom[4]).

Moissan ist es gelungen, wiederum in einem elektrischen Schmelzofen mittels des Lichtbogens reines, kohlenstofffreies Chrom durch Reduktion von Chromoxyd darzustellen[5]). Der Ofen war ganz aus gebranntem Kalk hergestellt und hatte eine Sohle, die mit einem Gestübbe von Kalk-Chromoxyd ausgestampft war; auf diese kam das ebenfalls auf elektrischem Wege erhaltene, mit Kohlenstoff verunreinigte Rohchrom, welches dann im Voltabogen eingeschmolzen wurde. So erhielt Moissan ein vollkommen von Kohlenstoff freies Metall; dasselbe war glänzend, politurfähig und hatte bei 20° das spezifische Gewicht 6,92.

Es schmolz im Knallgasgebläse nicht, wohl aber im elektrischen Ofen; es ritzte kaum mehr Glas, war unmagnetisch, luftbeständig; verbrannte in der Lötrohrflamme unter Funkensprühen, in Schwefeldampf bei 700° zu Chromsulfid; es reagierte bei Rotglut mit Salzsäure, in der Hitze mit anderen Säuren; bei 1200° mit Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; von schmelzendem Kali wurde es nur wenig angegriffen.

Reines Chrom wird nach Krupp[6]) auch erhalten durch Elektrolyse von Chrom-Alkalichlorid unter Benutzung von technischem Chrom als Anode (cf. Mangan).

In derselben Weise wird auch reines Ferrochrom aus unreinem gewonnen.

Im Jahre 1893 legten Placet und Bonnet der Pariser Akademie[7]) ein Stück elektrolytisch gewonnenes Chrom von 1 kg Gewicht vor und fügten ebenso hergestellte Chromlegierungen verschiedener Art bei. Sie haben sich daraufhin ein Verfahren patentieren lassen[8]), nach dem sie angeblich gearbeitet haben; die Patentschrift ist indessen so abge-

---

[1]) L'Electricien 1897, p. 192.

[2]) Christian Deichler, Zeitschr. f. anorg. Ch. **20**, p. 81 (1899); Wernicke, Pogg. Ann. **141**, p. 109.

[3]) Hollard, Compt. rend. **136**, p. 229 (1903).

[4]) Es sei hier auf eine ausgezeichnete Monographie von Le Blanc: Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stroms, Halle a. S., 1902, hingewiesen.

[5]) Compt. rend. **119**, p. 185.

[6]) D.R.P. Nr. 81225 von 1893.

[7]) Compt. rend. **111**, p. 945.

[8]) Engl. Pat. Nr. 6751 u. U.S.A.P. Nr. 526114.

faßt, daß auf dem darin angegebenen Wege Chrom unmöglich fabriziert werden kann. Da das Verfahren und seine Erfolge indessen einiges Aufsehen erregt haben, so sei es nach der Veröffentlichung der beiden Erfinder auch hier kurz skizziert.

Sie stellen durch Erwärmen eines Gemisches von 100 g Chromalaun und 10 bis 15 g Kaliumbisulfat mit 100 g Wasser den Elektrolyten her, welchen sie mittels des Stromes zersetzen, wobei sich auf der Kathode Chrom niederschlägt; durch Zusätze von Chromalaun oder von einer konzentrierten Lösung von Chromalaun und Kaliumbisulfat erhalten sie stets die gleiche Konzentration des Elektrolyten, dessen Flüssigkeitsniveau im Zersetzungsgefäß durch ein Ueberlaufrohr auf bestimmter Höhe erhalten wird.

Wird nur Chromalaun zu dem Bade gesetzt, so ist zu einer gegebenen Zeit alles Wasser mit den darin gelösten Salzen aus dem Ueberlaufrohre ausgeflossen; dann wird das restierende Salz zum Schmelzen erhitzt und der Schmelze von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchlorat und Borsäure, Benzoësäure oder analoge Verbindungen zugesetzt.

An Stelle von Kaliumbisulfat können als Flußmittel Sulfate oder Bisulfate von Natrium oder Ammonium, die Phosphate, Borate, Chlorate, Silikate, Chloride, Fluoride etc. der Alkalien oder alkalischen Erden oder Mischungen dieser Salze Verwendung finden; an Stelle des Chromalauns sind andere, leicht schmelzbare Chromsalze ebensogut geeignet.

Die Elektroden werden durch Pressen von mit Chromoxyd, Chromsalzen, Reduktions- und Flußmitteln gemischter Kohle hergestellt.

Um Legierungen darzustellen, verwenden sie Elektroden aus Metallen wie Kupfer, Aluminium, Zink, Nickel, Silber u. a. oder Oxyde derselben.

Schließlich empfehlen Placet und Bonnet, während der Elektrolyse durch hohle Elektroden indifferente oder reduzierend wirkende Gase oder Metallstaub wie Zink, Aluminium in die Schmelze einzublasen.

Beachtenswert ist das Verfahren von Aschermann[1]), Chrom aus Chromoxyd und Schwefelantimon im elektrischen Ofen zu erschmelzen. Er beschickt einen in einem aus Gußstahl bestehenden und gasdicht verschließbaren elektrischen Ofen gut passenden Graphittiegel mit einer Mischung von 10 Teilen Chromoxyd und 23 Teilen Schwefelantimon, schließt den Ofen, senkt die gasdicht durch den Ofendeckel geführte Kohleanode herab und führt einen Strom von 20 bis 25 A. durch den Apparat, welcher die Reaktion einleitet; die bei derselben frei werdende Wärme genügt dann zur weiteren Durchführung des Prozesses, nach dessen Beendigung sich im oberen Teile des Ofens Antimonoxyd, und im Tiegel metallisches, kristallinisches Chrom in Legierung mit dem überschüssigen Antimon findet. Letzteres wird durch Erhitzen auf Weißglut verflüchtigt.

Durch Reaktion geeigneter Mischungen von Chromoxyd mit Metallsulfiden, z. B. Eisensulfid, lassen sich auf demselben Wege Chromlegierungen (Ferrochrom etc.) gewinnen[2]).

Am bequemsten erhält man reines, kohlenstofffreies Chrom durch Reduktion von Chromoxyd mit Aluminium (s. d.) nach Goldschmidt.

Das Chrom läßt sich metallisch auch aus Lösungen seiner einfachen Salze (Chlorid und Sulfat) niederschlagen, wenn die Kathodenlauge sehr stark gerührt wird, und die Salzkonzentration wie die Stromdichte sehr hoch sind. Die letztere muß 9 A./qdm betragen, damit sich Metall absetzt; sonst bildet sich Oxyduloxyd. Höhere Stromdichten verbessern die Ausbeute nicht; dagegen steigert sich dieselbe mit der Konzentration der Kathodenlösung und kann bis auf 89,5% gebracht

[1]) D.R.P. Nr. 93744 von 1896.
[2]) D.R.P. Nr. 94405 von 1896.

werden. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen. Als Anodenlösung verwendet man Mineralsäure oder Salzlösungen. Als Kathode dient am besten Kohle, doch haftet das Metall auch auf Platin, Messing, Blei. Als Anodenmaterial verwendet man je nach der Lösung Blei, Platin oder Kohle. Das Metall ist schalig und traubig, bildet Schichten von mehreren Millimetern Dicke, ist hellgrau, metallglänzend, hart, spröde und sehr rein; doch scheinen sich zwischen den einzelnen Schichten dünne Häute von Oxyd zu bilden[1] [2]).

H. Goldschmidt hält die Darstellung von Chrom auf diesem Wege für zu teuer, wohl aber für geeignet zur Herstellung galvanischer Ueberzüge von Chrom auf anderen Metallen[1]).

Die Spannung gegen die Normalquecksilberelektrode ist für das Sulfat + 0,258, für das Chlorid + 0,241, für das Acetat + 0,239. Das Chrom ist also um etwa 0,27 Volt edler als Zink und um 0,08 Volt unedler als Cadmium[1]).

Reines Chrom hat bei 20° ein spez. Gew. von 6,92; es schmilzt höher als das Platin[3]) und stellt im geschmolzenem Zustande eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar; es verdampft oberhalb 2000°. An der Spitze der blauen Lötrohrflamme verbrennt es unter sehr lebhaftem Funkensprühen und Hinterlassung eines runden Stückes geschmolzenen Oxyds. Es übt keine Wirkung auf die Magnetnadel aus, ist sehr politurfähig, ritzt Glas nur schwierig. Es verbindet sich leicht mit Kohlenstoff zu viel härteren Karbiden (s. d.), ebenso mit Silicium (S. 391) und Bor (S. 356). An der Luft ist es praktisch unveränderlich. Im Schwefelwasserstoffstrome zersetzt es sich bei 1200° und bildet ein Sulfür[4]), Kohlendioxyd erzeugt bei derselben Temperatur eine Schicht von mit Kohle vermischtem Oxyd; Kohlenoxyd zersetzt es, wobei sich an der Oberfläche ein Niederschlag von Cr^2O^3 bildet bei gleichzeitiger Karburierung, ein Umstand, der die Schwierigkeit einer Raffination von Chrom in Kalktiegel erklärt. Geschmolzenes Aetzkali ist ohne Einwirkung; geschmolzener Salpeter oder Kaliumchlorat bewirken glänzende Verbrennungserscheinungen bei Rotglut.

Das Chrom nimmt, wenn es in verdünnten Lösungen von HCl, HBr, HJ, H^2SO^4, $H^2C^2O^4$ erhitzt wird, einen „aktiven" Zustand an, den es auch beim Abkühlen ziemlich lange Zeit behält. In diesem Zustande steht es in der Spannungsreihe unmittelbar hinter dem Zink und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen; als Anode löst es sich in Salzsäure zu Chromchlorür. Die elektromotorische Kraft desselben in verdünnten Säuren gegen Platin in Chromsäure ist 1,8 Volt. Das aktive Chrom wird sofort inaktiv, wenn man es zur Anode macht, wobei sich von seiner Oberfläche aus Chromsäure bildet. Das inaktive Chrom verhält sich wie ein Edelmetall, es reduziert kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht am Ende der Spannungsreihe beim elektronegativen Platin. In verdünnter Säure hat es gegen Platin und Chromsäure nur eine elektromotorische Kraft von 0,3 Volt. Zwischen dem aktiven und inaktiven Zustande gibt es eine Menge Zwischenstufen[5]).

Eine Erklärung über das Zustandekommen der beiden Zustände steht noch aus.

Chromamalgam Hg^3Cr erhielt J. Férée[6]) durch Elektrolyse einer Lösung von 160 g kristallisiertem Chromchlorid, 100 g konzentrierter Salzsäure und 740 g Wasser unter Anwendung einer Platinanode und einer Quecksilberkathode bei 22 A. und der absoluten

---

[1]) B. Neumann, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 656 (1901).

[2]) S. a. Férrée, Bull. soc. chim. Paris III, 25, p. 617 (1901) u. Sherard Cowper-Coles, Chem. News 81, p. 16.

[3]) Nach Ernst A. Lewis, Chem. News 186, p. 13 (1902) schon bei 1515° C.

[4]) S. Mourlot, Compt. rend. 121, p. 943 (1895).

[5]) Hittorf, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 71, p. 193 (1898); Zeitschr. f. phys. Ch. 30, 481; Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 6 (1899).

[6]) Compt. rend. 121, p. 822 (1895).

Stromdichte 0,273; das Rohprodukt wurde gewaschen und durch Abdrücken in Gemsledderbeuteln von überschüssigem Quecksilber befreit.

Das Chromamalgam Hg^3Cr stellt eine weiche, glänzende, an der Luft wenig veränderliche Masse dar, die beim Erhitzen unter Abgabe von Quecksilber sich oxydiert; sie gibt auch unter einem Drucke von 200 kg pro qcm Quecksilber ab und geht dabei in ein härteres, glänzendes Amalgam HgCr über, welches leicht Quecksilber abspaltet. Beide Amalgame geben bei der Destillation im Vakuum sämtliches Quecksilber ab, und es hinterbleibt leicht zerreibliches Chrom, welches, wenn die Temperatur 300° nicht überschritt, sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff entzündet. Dasselbe absorbiert ohne äußere Wärmezufuhr Schwefel- und Stickstoffdioxyd; ebenso bei ganz gelindem Erwärmen Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd so heftig, daß das Metall zum Hellrotglühen kommt. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur verliert das Chrom seine pyrophorischen Eigenschaften, wird an der Luft beständig und verbindet sich nur bei sehr starkem Erhitzen mit Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Chromlegierungen werden namentlich in Frankreich vielfach hergestellt, wobei man nach Moissan[1]) die schwere Schmelzbarkeit und Löslichkeit des Chroms in anderen Metallen durch Vermittlung von Aluminium, das dem Bade zugesetzt wird, korrigiert[2]).

Chromphosphid s. Seite 348.

Chromsalze. Chromoxydulsalze, die energische Reduktionsmittel sind, lassen sich nach C. F. Boehringer durch Elektrolyse von Chromisalzlösungen leicht darstellen. Zur Ueberführung von Chromisulfat in Chromosulfat verwendet man z. B. eine durch Diaphragma geteilte Zelle, als Anode Blei und als Anodenflüssigkeit 30%ige Schwefelsäure; in den Kathodenraum gibt man eine Lösung von 500 Gewichtsteilen Chromisulfat in 500 Volumen Wasser und 250 Volumen konzentrierter Schwefelsäure, benutzt als Kathode Blei und reduziert mit einem Strom hoher Dichte (1000—1500 A./qm). Das Chromosulfat fällt als feinkörniges, blaugrünes Kristallpulver, das abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Es hält 1 aq. und ist luftbeständig. In Wasser löst es sich langsam mit schwach blaugrüner Farbe. — Verwendet man statt Chromisulfat und Schwefelsäure Chromichlorid und Salzsäure, so erhält man unter denselben Bedingungen Chromochlorid als körnige Kristallmasse.

Nach Untersuchungen von Glaser[3]) sind den so gewonnenen Oxydulsalzen immer Oxydsalze beigemischt, da erstere sich leicht oxydieren und schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzen; auch während des Filtrierens und Absaugens wurde unter beträchtlicher Temperaturerhöhung dauernde Oxydation beobachtet, durch welche die Ausbeute beeinträchtigt wurde.

Chromoxyd Cr^2O^3. Durch Elektrolyse einer Lösung, die 160 g kristallisiertes Chromchlorid im Liter enthält, erhält man mit einer Platinkathode nach J. Ferrée (l. c.) Chromoxydhydrat, von Bunsen irrtümlich für Oxyduloxyd gehalten, als schwarzes Pulver. Aus Alkalichromaten oder -bichromaten unter Verwendung von Quecksilberkathoden wird quantitativ Chromoxyd neben Alkali[4]) gewonnen. Am besten ist

[1]) Moissan, D.R.P. Nr. 82624 von 1894; s. a. J. Heibling, D.R.P. Nr. 86503 von 1895; Electrometall. Comp. Lim. in London, D.R.P. Nr. 89348 von 1896; Héroult, franz. Pat. 284524 von 1898.

[2]) D.R.P. Nr. 115463 von 1899.

[3]) Le Blancs Monographie.

[4]) Street, D.R.P. Nr. 109824 von 1899.

dazu die Lösung 10%ig, die Temperatur 70 bis 80°, die Kathodenstromdichte 0,05 A./qcm, die Anodenstromdichte 4 A./qcm und die Spannung 4 Volt zu wählen.

Chromoxyd schmilzt im elektrischen Ofen zu einer glänzenden, schwarzen, sehr harten Masse; es verbindet sich bei elektrischer Hitzung leicht mit Kalk zum Doppeloxyd $Cr^2O^3 . CaO$ — Nadeln von 4,8 (18°) spezifischem Gewicht und der Härte 6 —, mit Baryt zu der Verbindung $4Cr^2O^3 . BaO$ — kleine, schwarze, glänzende Kristalle der Dichte 5,4 (15°), etwas härter als Quarz — und mit Magnesia zu $Cr^2O^3 . MgO$ (s. S. 457)[1]).

Die **Herstellung von Chromaten** durch Elektrolyse ist von verschiedenen Seiten versucht worden. Erwähnt sei zunächst ein Verfahren von Häußermann[2]).

Bei der Verarbeitung von Chromeisenstein, auf die hier nicht eingegangen werden kann, kommt man in einer Periode zu Natriumchromit, welches dann weiter auf Bichromat verarbeitet wird. Diese Reaktion soll elektrolytisch ausgeführt werden. Bei seinen Versuchen verfuhr Häußermann so: Eine Lösung von Chromoxydhydrat in überschüssiger, konzentrierter Natronlauge wurde in eine den Anodenraum bildende poröse Tonzelle eingegeben und diese in ein mit Wasser gefülltes, den Kathodenraum darstellendes Glasgefäß eingesetzt. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Eisenblech von 7×12 qcm wirksamer Oberfläche. Die anfängliche Spannung am Bade von 12 Volt ging schon nach kurzer Zeit zurück und blieb auf 5 Volt stehen; die Stromstärke wurde während der zweistündigen Versuchsdauer auf 2 A. gehalten. An der Anode fand nur schwache Gasentwicklung statt, die Flüssigkeit um dieselbe wurde gelb; der Strom wurde unterbrochen, ehe alles Chromit oxydiert war. Der durch die Elektrolyse bewirkte chemische Prozeß wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\underbrace{3\,Na + 3\,H}_{\text{Kathode}} \longleftarrow \overbrace{Na^2Cr^2O^4 + 5\,NaOH} \longrightarrow \underbrace{2\,Na^2CrO^4 + H^2O.}_{\text{Anode}}$$

Durch ein Stundenampère waren 0,563 g der ursprünglichen Natriumverbindung in die sauerstoffreichere Stufe übergeführt worden; da ein Stundenampère theoretisch 0,298 g Sauerstoff liefert, welche zur Oxydation von 1,336 g $Na^2Cr^2O^4$ ausreichen:

$$Na^2Cr^2O^4 + 2NaOH + O^3 = 2Na^2CrO^4 + H^2O,$$

so berechnet sich der Nutzeffekt zu $100 . 0,563 . 1,336 = 42\%$.

Um das neutrale Salz elektrolytisch zu zerlegen, wurde unter Beibehaltung der Versuchsanordnung der Anodenraum mit einer Lösung von 58 g Na^2CrO^4 in 0,5 l Wasser beschickt, während in den Kathodenraum reines Wasser eingegeben wurde. Unmittelbar nach dem Schließen des Stromkreises war der Widerstand des Bades sehr groß, verringerte sich aber schon nach 1/4 Stunde; nach 30 Minuten betrug die Badspannung nur noch 8 Volt und ging dann auf 6 Volt zurück, um da

---

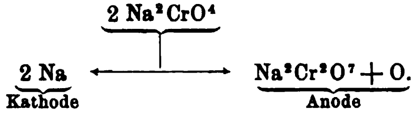
1) Dufau, Ann. chim. phys. VII, **12**, p. 257 (1897).

2) Zeitschr. f. ang. Ch. 1893, p. 363.

zu verharren. Die Stromstärke schwankte zwischen 2 bis 3,5 A.; die Versuchsdauer betrug $8^1/_2$ Stunden. An der Anode war Sauerstoffentwicklung und Ozongeruch, an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar.

Die Analyse der Kathodenflüssigkeit ergab 14,0 g NaOH und 0,4 g neutrales Chromat. Die Anodenflüssigkeit lieferte nach der Konzentration eine Kristallisation von über 40 g $Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O$ (gegen 14,8 g NaOH und 50 g $Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O$ der Theorie).

Den chemischen Vorgang zeigt das Schema



Die durch die Diffusion in den Anodenraum gelangende Chromatmenge ist nicht störend, wenn die Natronlauge wieder in den Kreislauf der Fabrikation zurückkehrt. Ueberschüssiges Natronhydrat, wie es immer in der beim fabrikmäßigen Betriebe erhaltenen Chromatlauge vorhanden ist, wirkt nicht störend auf den Verlauf des Prozesses, so daß die durch Auslaugen der gerösteten Masse von Chromeisenstein, Kalk und Soda gewonnene Flüssigkeit, eventuell nach der Konzentration, elektrolysiert werden kann.

Zur technischen Anwendung ist Häußermanns Verfahren nicht gelangt.

Kaliumbichromat entsteht, wenn man Kalilauge (oder Alkalichlorid) unter Anwendung einer Anode aus Ferrochrom und einer Kathode von porösem Kupferoxyd[1]) (oder Kohle, Eisen etc.) elektrolysiert.

Von großer Bedeutung ist die Oxydation von Chromisalzlösungen in saurer Lösung nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke. Man füllt mit einer Lösung von Chromisulfat und Schwefelsäure mit möglichst hoher Leitfähigkeit (etwa 100 g $Cr^2O^3 + 350$ g H^2SO^4 zu 1 l) Anoden- und Kathodenseite eines mit Diaphragma[2]) versehenen, ausgebleiten Gefäßes; als Elektroden dienen Bleiplatten; die Anoden bedecken sich schnell mit Superoxyd; dadurch kommt es an ihnen in Bezug auf die Entwicklung von Sauerstoff zu einer Ueberspannung, die die Ueberführung von dreiwertigen Chromionen in sechswertige gestattet, ohne daß freier Sauerstoff in beträchtlicher Menge entweicht. Die Spannung wird zwischen 2,7 und 4 Volt gehalten. Sie ändert sich mit der Leitfähigkeit der benutzten Laugen, der Stromdichte, dem Elektrodenabstand, der Badtemperatur und dem Widerstand des Diaphragmas. Ob man größeren Wert auf möglichst niedere Spannung oder auf die anderen Faktoren legen wird, ist von den Kosten der elektrischen Energie in erster Linie abhängig. Bei der Elektrolyse wird nun auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, an den Kathoden Wasserstoff entwickelt; es tritt ferner eine Konzentrationsverschiebung

---

[1]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Ch. **12**, p. 396 (1896); Heibling, Engl. Pat. Nr. 4624 (1898); s. a. das Engl. Pat. Nr. 12 250 und das D.R.P. Nr. 143 320 von 1901 der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron.

[2]) Säurefeste Diaphragmen von geringem Widerstand stellen Villeroy & Boch-Mettlach her. Bei einer Stromdichte von 0,03 A./qcm bewirkte eine 5 mm dicke Platte einen Spannungsabfall von 0,17 Volt. Der Widerstand der Pukallschen Masse ist größer (Le Blanc, Zeitschr. f. Elektr. **7**, p. 653 [1901]).

der Schwefelsäure derart ein, daß dieselbe auf der Anodenseite zu-, auf der Kathodenseite abnimmt. Die an den Anoden oxydierte Lauge wird direkt in den Betrieb (zur Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon z. B.) genommen und kommt nach der Ausnutzung daselbst als Chromisulfatlösung auf die Kathodenseite der elektrolytischen Zelle, während die erste Kathodenlauge nunmehr Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Ueberschuß der ersteren zur letzteren. So gelangt man zu einem Kreisprozesse, welcher die fortwährende Regeneration ein und derselben Lauge zu beliebig langem Gebrauche gestattet. Die Höchster Patentschrift sieht zur Durchführung des Prozesses eine Stromdichte von über 0,03 Amp./qcm bei etwa 3,5 Volt und 50° C. vor.

Die Stromausbeute ist wesentlich abhängig von dem Gehalt der Lösung an Chromoxyd, dem Grad der verlangten Oxydation, der Menge in der Lösung befindlicher und demgemäß durch den Oxydationsprozeß zu verbrennender organischer Substanz, sowie von der Beschaffenheit der Elektroden und der Temperatur. Sie beträgt im allgemeinen im Großbetriebe 70 bis 90%. Zur Herstellung von 100 kg Chromsäure CrO^3 in Lösung aus Chromoxyd sind im Durchschnitt 350 Kilowattstunden erforderlich. Das Verfahren[1]) hat sich ausgezeichnet bewährt.

Dasselbe Problem hat Darmstädter[2]) bearbeitet. Er will die durch die Veränderung der Säure- und Salzkonzentrationen während der Elektrolyse bedingte Umständlichkeit des jeweiligen Flüssigkeitswechsels in den Elektrodenräumen dadurch umgehen, daß er die Stromdichte so reguliert, daß der Uebertritt an Schwefelsäure bezw. Chromsulfat in der einen Richtung wieder ausgeglichen wird durch den Uebertritt in der anderen, so daß die Badkonzentration während der Elektrolyse keine wesentliche Aenderung erleidet. Dazu wird entweder die Zufuhr von frischer und die Abfuhr von oxydierter Lauge derart geregelt, daß sich in den Anodenräumen stets eine Lauge befindet, die schon zum großen Teile oxydiert ist, so daß sie verhältnismäßig viel freie Schwefelsäure und verhältnismäßig wenig unoxydiertes Chromsalz enthält, oder in der Weise, daß man beim Passierenlassen der zu oxydierenden Lauge durch mehrere Bäder nacheinander zur Erreichung des gewünschten Zweckes verschieden große Stromdichten, bezogen auf die Diaphragmenfläche, in den einzelnen Bädern anwendet.

Le Blanc (l. c.) kritisiert dieses Verfahren ebenso wie das auf ähnlichen Ueberlegungen beruhende von Schneider[3]) im Vergleich mit der Höchster Arbeitsweise als „minderwertig".

Molybdän

ist kohlenstoffhaltig im elektrischen Ofen vor einigen Jahren von Borchers[4]) dargestellt worden. Bald darauf ist es Moissan geglückt, dasselbe auch in reinerer Form zu erhalten. Er benutzte seinen

---

[1]) D.R.P. Nr. 103860 von 1898; Le Blanc u. Reisenegger, U.S.A.P. Nr. 630612; s. F. Regelsberger, Zeitschr. f. angew. Ch. 1899, p. 1123.
[2]) D.R.P. Nr. 117949 von 1899.
[3]) Engl. Pat. Nr. 19029 von 1900.
[4]) Borchers, Elektrometallurgie. Braunschweig 1891.

bekannten elektrischen Schmelzofen, in welchem er ein Gemisch von Molybdänsäure und Kohle der Temperatur eines Flammenbogens aussetzte, welcher durch einen Strom von 350 A. und 70 Volt erzeugt wurde. In ca. 10 Minuten erhielt er dabei einen Regulus von kohlenstoffhaltigem Molybdän, welcher durch Umschmelzen mit Molybdänsäure gereinigt wurde.

So erhielt er Molybdän, das noch 9,77 bis 9,9% C enthielt; dasselbe zeigte einen glänzenden Bruch, hatte das spezifische Gewicht 8,6 und hielt sich in feuchter Luft vollkommen unverändert. Es ritzte Glas und Stahl [1]).

Später ist es Moissan gelungen, auch reines, von Kohlenstoff völlig freies Molybdän darzustellen [2]). Er setzte ein inniges Gemisch von 300 g reinem, nach der Methode von Buchholz durch Erhitzen von Ammonmolybdat bereitetem Molybdändioxyd und 30 g gepulverter Zuckerkohle im Kohletiegel einem Strome von 800 A. und 60 Volt aus; die Erhitzung darf nur 6 Minuten lang dauern; es schmilzt das Metall dann nur zum Teil, und zwischen der Schmelze und der Tiegelwandung bleibt eine feste Schicht, welche das Metall vor der Berührung mit der Kohle des Tiegels schützt. Man erhält das Molybdän so völlig frei von Kohlenstoff.

Das so gewonnene reine Molybdän hat das spez. Gew. 9,01; es läßt sich wie Eisen hämmern, leicht feilen und polieren und in der Wärme schmieden. Es ritzt weder Glas noch Quarz. Es ist beständig gegen Luft und Wasser, auch wenn dasselbe Kohlendioxyd enthält. Wird es an der Luft erhitzt, so läuft es wie Stahl an und beginnt bei 600° sich zu sich verflüchtigender Molybdänsäure zu oxydieren. Erhitzen im Sauerstoffstrome bewirkt bei 600° Entzündung und Verbrennung zu Molybdänsäure, wobei die einmal eingeleitete Reaktion sich ohne weitere Wärmezufuhr vollendet. Vor dem Knallgasgebläse verbrennt es, ohne zu schmelzen, zu einem weißen Rauche von Molybdänsäure und einem blauen, schmelzbaren Oxyde. Schmelzendes Kaliumnitrat und Kaliumchlorat bewirken eine sehr heftige, mit Feuererscheinung verbundene Reaktion.

Mit den Halogenen verbindet sich das Molybdän, und zwar am leichtesten mit Fluor, welches auf das gepulverte Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, während Chlor erst bei Dunkelrotglut und Brom bei Kirschrotglut reagiert, wogegen Jod noch nicht bei der Temperatur des schmelzenden Glases einwirkt. Keinerlei Einwirkung zeigt Flußsäure, während ein Gemisch von dieser und Salpetersäure das Metall leicht auflöst.

Phosphor reagiert noch nicht bei der Temperatur des schmelzenden Glases auf Molybdän; Phosphorpentachlorid aber liefert schon bei gelindem Erwärmen mit dem Metalle ein flüchtiges, rötliches Chlorid, welches sich an der Luft oder in Berührung mit Feuchtigkeit intensiv blau färbt (charakteristisch für Molybdän!).

Von Schwefel wird das Metall bei 440° noch nicht angegriffen, von Schwefelwasserstoff bei 1200° in einen graublauen, dem Molybdänit ähnlichen Körper verwandelt. Stickstoff reagiert noch nicht bei 1200°; mit Bor und Silicium lassen sich im elektrischen Ofen kristallisierende Verbindungen erzeugen.

Das reine Molybdän löst in geschmolzenem Zustande begierig Kohlenstoff auf; es entsteht daher, wenn das obige Gemisch länger als 6 Minuten im elektrischen Ofen erhitzt wird, so daß sämtliches Metall schmilzt, nicht Molybdän, sondern Molybdänkarbid Mo_2C (s. Karbide S. 369).

Wenn man ein Stück reines Molybdän in Kohlepulver eingebettet längere Zeit auf 1500° erhitzt, so nimmt es schon eine kleine Menge Kohlenstoff auf und erlangt dadurch eine solche Härte, daß es Glas ritzt. Erhitzt man es nun auf 300° und taucht es dann plötzlich in kaltes Wasser, so wird es so hart, daß es Bergkristall ritzt. Umgekehrt verliert kohlenstoffhaltiges Molybdän beim Erhitzen in

---

[1]) Moissan, Compt. rend. 116, p. 1225. — Bull. soc. chimique de Paris 11, p. 857.

[2]) Compt. rend. 1895, 1, p. 1320.

Berührung mit überschüssigem Molybdändioxyd schon unterhalb seines Schmelzpunktes den Kohlenstoff und wird rein.

Molybdänsulfid MoS^2 findet sich als Molybdänit ziemlich verbreitet in der Natur; wird dasselbe in einer Kohleröhre im elektrischen Ofen 5 Minuten lang einem Strome von 900 bis 950 A. und 50 bis 55 Volt ausgesetzt, so verflüchtigt sich der Schwefel, und es restiert ein Metallregulus aus Molybdän, welcher ca. 1% Kohlenstoff und das im Erze enthaltene Eisen[1]) enthält.

Molybdänamalgam $MoHg^9$ erhielt J. Ferrée[2]) durch Elektrolyse einer mit dem neunfachen Volum Wasser verdünnten gesättigten Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure von 22° B. unter Anwendung einer Quecksilberkathode und von Strömen von 5 A. pro qm Kathodenfläche. Das Amalgam ist fest und an der Luft fast unveränderlich. Es verliert unter einem Druck von 200 kg pro qcm Quecksilber und geht in ein Amalgam $MoHg^2$ und dieses schließlich unter demselben Drucke in ein solches der Form Mo^2Hg^3 über, welches sich an feuchter Luft bald zersetzt. Aus diesen Amalgamen kann man durch Destillation im Vakuum das Quecksilber entfernen und erhält dann Molybdän, welches, wenn es nicht über 400° erhitzt war, pyrophorisch ist und Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd und Stickstoffdioxyd unter Erglühen zerlegt, wobei im letztgenannten Falle auch ein Nitrid entsteht.

Wolfram.

Um Wolfram aus Erzen wie Scheelit, Wolframit u. a. zu gewinnen, hat Krieg[3]) einen recht mühsamen und umständlichen Weg eingeschlagen. Er formt aus den gemahlenen Erzen und Retortenkoks Elektroden und setzt diese der Wirkung des Lichtbogens aus. Während der Strom tätig ist, wird gegen die Elektroden Chlor geleitet; dadurch werden alle in den Elektroden enthaltenen Metall- und Siliciumverbindungen durch die Kohle reduziert und gleichzeitig in Chlorverbindungen übergeführt, welche sich in Form eines feinen Staubes in der Retorte, in welcher der Prozeß vorgenommen wird, niederschlagen.

Die sublimierten Chloride werden mit konzentrierter Salzsäure gekocht, worauf die Lösung abgegossen wird; nach dem Auswaschen bleibt Wolframsäure zurück. Nach dem Trocknen soll dieselbe, mit Kokspulver gemischt, zu Lichtbogenelektroden geformt, und diese in luftdicht geschlossener Retorte der Einwirkung eines starken elektrischen Stromes ausgesetzt werden; dabei scheidet sich das Wolfram in halbflüssigem Zustande ab und sammelt sich auf dem vor Einleitung des Prozesses mit Kohlepulver zu bedeckenden Boden der Retorte in Form von Körnchen an, die jedenfalls an Reinheit zu wünschen lassen dürften.

Viel einfacher gestaltet sich das Verfahren von Ed. Defacqz, Wolfram direkt aus böhmischem Wolframerz (mit 72% WoO^3, 1,8% SiO^2, 8% FeO, 16% MnO und 2% CaO) darzustellen; er erhitzt das-

---

[1]) Guichard, Compt. rend. **122**, p. 1270 (1896).
[2]) Daselbst **122**, p. 733 (1896).
[3]) D.R.P. Nr. 66177.

selbe, mit 14% seines Gewichts an Zuckerkohle gemengt, mit Strömen von 950 bis 1000 A. und 50 bis 60 Volt. Nach 8 Minuten erhält er ein schwammiges, kohlenstofffreies Metall mit 0,5% Mn und 5% Fe, nach 12 Minuten einen von Mangan und Calcium freien Regulus, welcher ca. 0,5% Si, 2,2% Fe und 5,1% C enthält. Die vom Metalle leicht zu trennende Schlacke ergab ca. 10,75% WoO^3, 1,25% SiO^2, 4,2% Fe^2O^3 und 87,95% CaO [1]).

Auch Moissan[2]) hat Wolfram dargestellt und zwar in nahezu reiner Form, indem er ein Gemisch von 800 g reiner Wolframsäure mit 80 g Zuckerkohle im elektrischen Ofen 10 Minuten lang einem Lichtbogen von 900 A. und 50 Volt aussetzte.

Das so erhaltene Metall stellte eine poröse, kohlenstofffreie Masse dar, die sich feilen, schmieden und durch Hämmern schweißen ließ. Es hatte das spez. Gew. 18,7, ritzte Glas nicht und war ohne Einfluß auf die Magnetnadel. Es schmolz bei höherer Temperatur als Molybdän und Chrom. Gegen Stickstoff und Phosphor ist es bei Rotglut indifferent, vereinigt sich aber im elektrischen Ofen mit Bor und Silicium zu sehr harten Verbindungen. Feuchte Luft verändert es nicht, während kohlensäurehaltiges Wasser es langsam oxydiert. Schwefel-, Chlorwasserstoff- und Flußsäure sind ziemlich wirkungslos, dagegen wirkt ein Gemisch von Flußsäure mit Salpetersäure schnell auflösend ein. Mit überschüssiger Kohle vereinigt es sich im elektrischen Ofen zu dem Karbide CWo^2 (s. Karbide S. 371).

Bei der Elektrolyse von Natrium- und Kaliumparawolframat entstehen Alkaliwolframate. Wird dagegen Lithiumparawolframat in einem Porzellantiegel geschmolzen, auf 1000° erhitzt, 3 Stunden lang einem Strom von 3 A. und 15 Volt zwischen Platinelektroden unterworfen und die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, konzentrierter Salzsäure und siedender 20%iger Lithionlösung behandelt, so erhält man kristallinisches Wolfram[3]) mit ca. 6% von den Elektroden herrührendem Platin verunreinigt. Das so gewonnene Wolfram kristallisiert in anscheinend prismatischen, durchsichtigen Kristallen.

Wolfram wird von „La Neo-Metallurgie" in Paris im elektrischen Ofen technisch dargestellt.

Wolframlegierungen lassen sich ebenfalls im elektrischen Ofen leicht erschmelzen[4]).

Poleck und Grützner[5]) haben aus der „Biermannschen Metallindustrie in Hannover" stammendes Wolfram analysiert, welches elektrolytisch nach einem nicht näher angegebenen, aber für die Technik zu kostspieligen Verfahren hergestellt war. Dasselbe besaß silbergraue Farbe, großen Glanz, bedeutende Härte und ein hohes spezifisches Gewicht. In die Grundmasse eingebettet waren Kristalle, welche dem hexagonalen Systeme angehörten, den Topas mit großer Leichtigkeit ritzten und ungefähr dieselbe Härte besaßen wie der Korund.

Diese Kristalle stellten eine Eisenwolframlegierung der Zusammensetzung $FeWo^2$ dar, die nur Spuren von Kohlenstoff enthielt.

Die Grundmasse dagegen, die ein spezifisches Gewicht von ca. 13 zeigte, war eine Legierung von Wolframeisenkohlenstoff der Zusammensetzung $Wo^8Fe^2C^3$; dieselbe zeigte kristallinische Beschaffenheit und annähernd dieselbe Härte wie die Eisenwolframlegierung.

---

[1]) Compt. rend. **123**, p. 1288 (1896).
[2]) Daselbst **123**, p. 13 (1896).
[3]) L. A. Hallopeau, ebenda **127**, p. 755.
[4]) Sargent, Journ. amer. chem. Soc. **22**, p. 784 ff. (1900); deutsch. Ref., Zeitschr. f. Elektr. **7**, p. 433.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **26**, p. 35.

Uran.

Das Uran läßt sich aus einem innigen Gemenge von Uranoxyden und Kohle durch die Hitze des Voltabogens gewinnen — eine Reaktion, welche von Borchers[1]) und Moissan[2]) zur Darstellung des Metalles verwendet worden ist. — Das Uran ist von stahlgrauer oder silberweißer Farbe und hat das spez. Gew. 18,7.

Das so gewonnene Uran ist aber nie rein. Um zu einem reinen Metalle zu gelangen, geht man nach Moissan[3]) am geeignetsten von dem Doppelsalze $UCl^4 . 2NaCl$ aus, welches man durch Ueberleiten von Uranchloriddampf über rotglühendes Kochsalz in apfelgrünen, bei ca. 390° schmelzenden Kristallen erhält. Wird dasselbe mit Natrium oder Magnesium erhitzt oder in geschmolzenem Zustande unter Verwendung von Kohleelektroden mit Strömen von 50 A. und 8 bis 10 Volt in trockener Wasserstoffatmosphäre elektrolysiert, so erhält man reines Uran. Dasselbe Resultat erreicht man, wenn man 500 g eines Gemisches des reinen grünen Oxyds U^3O^8 mit 8 % seines Gewichtes fein gepulverter Zuckerkohle in einer auf einer Seite geschlossenen Kohlenröhre im elektrischen Ofen 7 bis 8 Minuten lang einem Strome von 800 A. und 45 Volt aussetzt. Längere Einwirkungsdauer führt zu Karbiden. Bei allen Darstellungsmethoden ist der Stickstoff zu eliminieren, weil sich derselbe leicht mit Uran verbindet.

Reines Uran ist vollkommen weiß; es steht in seinen Eigenschaften dem Eisen nahe, läßt sich schmieden, feilen, polieren, härten und karburieren; es ritzt Glas nicht und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen leichter als Eisen. Fein verteiltes Metall zersetzt Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 200°. In der Hitze verbindet es sich mit den Halogenen zu flüchtigen Verbindungen, ferner sehr leicht mit Stickstoff und nimmt Sauerstoff, Schwefel und Selen auf. Ist das Uran frei von Eisen, so wirkt es nicht auf die Magnetnadel.

Bei der Elektrolyse von Urannitrat entsteht je nach der Stromdichte schwarzes, pyrophorisches Suboxyd, das grüngelbe Hydrat $U^2O^5 . 2H^2O$ resp. das orange $U^2O^3 . H^2O$ oder das Oxyd U^4O^5. In salpetersaurer Lösung findet keine Abscheidung statt[4]).

Mangan.

Die elektrolytische Gewinnung von Mangan gelingt, wie Bunsen (s. den histor. Teil d. Handb. S. 228) schon 1854 gezeigt hat, durch Zersetzung konzentrierter, siedender Manganchlorürlösungen mit einer Stromdichte von 6,7 A./qcm. Für die Darstellung größerer Mengen des Metalls ist diese Methode indessen nicht geeignet, denn sie liefert einmal kein ganz oxydfreies Produkt und erfordert zweitens eine hohe Stromdichte, so daß der Stromverbrauch in keinem Verhältnis zu seiner Leistung steht.

Die bequemste und sicherste Methode zu reinem Mangan in be-

---

[1]) l. c.
[2]) Compt. rend. 1893.
[3]) Daselbst 122, p. 1088 (1896).
[4]) Oechsner de Coninck u. Camo, Chem. Centralbl. 1901, II, p. 175.

liebig großen Stücken zu gelangen, ist die nach Goldschmidt durch Reduktion von Manganoxyd durch Aluminium (s. d.).

Alle anderen Methoden treten dagegen an Bedeutung, Einfachheit und Sicherheit des Erfolges, sowie an Wirtschaftlichkeit zurück, so daß wir uns bei deren Besprechung sehr kurz fassen können. Manganlegierungen lassen sich dagegen unter günstigen Bedingungen vorteilhaft im elektrischen Ofen gewinnen.

Die Firma Fr. Krupp in Essen hat vor dem Bekanntwerden der Goldschmidtschen Reduktionsverfahren eine Methode patentiert erhalten [1], bei welcher unter Verwendung von unreinem Mangan oder Ferromangan als Anode Kochsalz elektrolysiert wurde. Der Vorgang war dabei so gedacht, daß das an der Kathode zur Abscheidung gelangende Natrium verdampft oder verbrannt werden sollte; das freiwerdende Chlor sollte das Metall aus der Anode herauslösen und die Elektrolyse des Chlormangans (-Eisens) sollte dann an der Kathode zu reinem Metall bezw. Legierung führen. Die in der Patentschrift angeführte Apparatur wie Ausführungsformen enthalten viele schwache Punkte, deren Ueberwindung erhebliche Schwierigkeit haben würde.

Ein Verfahren von Voltmer schlägt zur Mangangewinnung die Uebertragung des Hall-Héroult-Prozesses für Aluminium vor.

In einem metallenen Schmelzkessel a (Fig. 289) [2]) von zweckmäßig zylindrischer Gestalt und mit schalenförmigem unteren Teile befindet sich geschmolzenes, entwässertes Halogenmetall, Chlor- oder Fluormangan, wobei die unter Rotglut liegende Schmelztemperatur entweder durch eine geeignete Heizung oder aber durch die Wirkung des elektrischen Stromes selbst erhalten wird. Der Schmelzkessel ist in seinem oberen zylindrischen Teile mit einer schützenden Auskleidung b aus Chamotte, Porzellan oder einem anderen isolierenden Materiale ausgestattet, während in dem unteren, schalenförmigen Teile ein passender metallener Einsatz c eingeordnet ist, der sich mit zweckmäßig von isolierenden Hüllen umgebenen Stangen dd bequem aus dem Apparate herausheben läßt und unter welchem sich zur besseren elektrischen Verbindung ein Leitungsmaterial, etwa geschmolzenes Zinn, Blei oder dergl. befinden kann. Das eiserne Schmelzgefäß a und damit auch Einsatz c stehen mit dem negativen Pole der Elektrizitätsquelle in Verbindung, während die in die Schmelze eintauchenden Elektroden e durch den mit Einfüllöffnung g versehenen Deckel f geführt und mit dem positiven Pole verbunden sind.

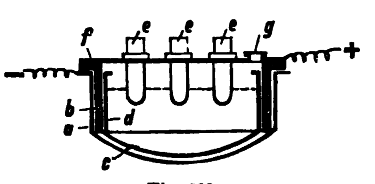


Fig. 289.
Voltmers Mangangewinnung.

In diesem Apparate läßt man unter vorteilhaft regelmäßigem, der Abscheidung von Mangan entsprechendem Zusatz von Manganoxyden den elektrischen Strom auf die Schmelze wirken. Anstatt die Manganoxyde der Schmelze unter guter Durchmischung einfach zuzusetzen und positive Kohlenelektroden anzuwenden, kann man auch die Anoden aus

[1]) D.R.P. Nr. 81225; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, p. 316.

[2]) Voltmer, Hannover-Hainholz, D.R.P. Nr. 74959 vom 12. Juli 1892; Zeitschrift f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 172.

einem Manganoxyde, gemengt mit Kohle, formen, deren Menge mindestens zur Bindung des Manganoxydsauerstoffes genügend ist.

Das Mangan sammelt sich als kristallinisches Pulver in dem Einsatze c an und kann durch Herausheben des letzteren von Zeit zu Zeit aus dem Apparate entfernt werden, worauf es durch Auspressen in heißem Zustande oder durch Auswaschen von beigemengter Schmelze befreit wird.

Will man das Mangan direkt in Form einer Legierung gewinnen, so wird der Einsatz c zweckmäßig das betreffende Metall in geschmolzenem Zustande erhalten; unter Umständen würde man statt der metallenen auch Schmelzgefäße aus feuerfestem Materiale zu verwenden haben.

Ein schwacher Punkt dieses Verfahrens ist die Form, in der das Mangan abgeschieden wird: als Pulver. Schon in größeren Stücken ist das Metall außerordentlich oxydabel, so daß eine Oxydation des Pulvers während und nach der Auslaugung der Schmelze sich wohl nicht vermeiden läßt.

Anderseits haben sich bei solchen Prozessen die Oxydkohleanoden noch nie bewährt; das Oxyd wird meist von der Schmelze vorzeitig ausgelaugt, die Anoden zerfallen und führen nur eine Verunreinigung des elektrolytischen Bades herbei.

Auch die Chamotte- oder Porzellanauskleidung im zylindrischen Teile des Schmelzkessels hat, wie früher gezeigt ist, ihr Bedenkliches.

Nicht unähnlich dem Verfahren von Voltmer, aber doch erheblich modifiziert ist die Arbeitsweise von Simon zur Herstellung von Ferromangan, über die Gustav Gin sehr günstig urteilt [1]).

Simon [2]) löst Manganoxyd in einer Flußspatschmelze und scheidet dann das Mangan elektrolytisch ab, so daß sich der Prozeß in ähnlicher Weise wie beim Aluminium abspielt. Auch hier wird die Temperatur der Schmelze so reguliert, daß das Mangan sich geschmolzen abscheidet, ohne daß zu große Verdampfungsverluste eintreten. Günstig wirkt das beim elektrolytischen Prozeß freiwerdende Fluor, indem dasselbe sich einerseits zu Manganfluorür verbindet, welches wieder elektrolytisch zersetzt wird, anderseits Veranlassung zur Verflüchtigung von Silicium als SiF^4 und Phosphor als PF^3 gibt, so daß ein sehr reines Ferromangan gewonnen wird. Die für die Elektrolyse nötige Energie berechnet Gin zu 3475 Kilowattstunden per Tonne Ferromangan bei Verarbeitung eines Erzes von der Zusammensetzung

$$6\,Mn^3O^4,\ 0{,}6\,Fe^3O^4,\ 3\,CaO,\ 6\,SiO^2.$$

Wenn man die Elimination des Mangans nur durch Elektrolyse vornähme, so brauchte man 7 bis 8 Volt per Ofen. Das hätte kolossale Dimensionen der Elektroden zur Folge; es ist daher günstiger, den Prozeß so auszuführen, daß die Trennung des Mangans gleichzeitig elektrolytisch und durch Reduktion mit Kohle vor sich geht, indem man den Ofen mit einer Oxyd-Kohlemischung beschickt. Dadurch gestaltet sich der Betrieb vorteilhafter, und man kann Oefen mit 30 Volt verwenden. Gin berechnet die Kosten für die so erzeugte Tonne

---

[1]) La Fabrication électrique du Ferro-Manganèse en France. Procédé Simon. Paris 1901; Jahrb. f. Elektr. 8 (1902).

[2]) Engl. Pat. Nr. 17190 von 1900.

Ferromangan mit 164 Mark (gegen 224 Mark im Hochofen erzeugtes) bei 20000 t jährlicher Produktion. Das im elektrischen Ofen hergestellte Ferromangan enthielt 83,5 bis 84,63% Mn, 8,74 bis 7,9% Fe, 0,32 bis 0,19% Si, 7,32 bis 6,98% C, 0,12 bis 0,09% P.

Manganamalgam Mn^2Hg^5 erhielt O. Prelinger[1]) bei der Elektrolyse von Manganchlorürlösung[2]) unter Anwendung einer Quecksilberkathode. Dasselbe ist schiefergrau, vollkommen luftbeständig und besitzt das spez. Gew. 12,828. Es nimmt beim Reiben oder Schaben Metallglanz an und entläßt unter 100° kein Quecksilber. Durch Erhitzen des Amalgams in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Wasserstoff bei schwacher Rotglut erhält man reines Mangan als graue poröse Masse.

Großes Interesse zeigt die Technik für die Gewinnung von **Permanganaten** auf elektrolytischem Wege. K. Elbs stellte folgendes fest[3]):

Aus Manganosalzen entstehen an der Anode je nach den Umständen Uebermangansäure, Manganisalze oder braune, aus Hydraten des Mangandioxyds bestehende Niederschläge. Uebermangansäure entsteht ausschließlich in verdünnten Lösungen der Manganosalze starker Säuren bei reichlichem Ueberschuß an Säure und unter 80°. Bei der Elektrolyse von Manganosulfat können alle drei Produkte auftreten. Eine violettrote Färbung der Reaktionsflüssigkeit braucht nicht von gebildeter Permangansäure herzurühren, sondern stammt gewöhnlich von Manganisulfat her. Das Absorptionsspektrum des letzteren zeigt aber nicht die fünf charakteristischen Absorptionsstreifen der Uebermangansäure, so daß sich auf diese Weise die Natur des Produktes feststellen läßt[3]) [4]).

Die Chemische Fabrik auf Aktien vormals E. Schering in Berlin[5]) arbeitet auf Permanganat in einem Diaphragmenapparat. Die Kathode wird von Wasser, die Anode von der Lösung des mangansauren Salzes umgeben. Beim Einleiten des Stromes scheidet sich alsdann im Anodenraume das übermangansaure Salz aus, während in der Kathodenabteilung das Hydroxyd des betreffenden Metalls unter Wasserstoffentwicklung auftritt, so daß der Prozeß im Sinne folgender Gleichung verläuft, in welcher Me irgend ein einwertiges Metall bedeutet:

$$Me^2MnO^4 + H^2O = MeMnO^4 + MeOH + H.$$

So bildet sich z. B. bei Anwendung von mangansaurem Kalium um die Anode herum Kaliumpermanganat, während im Kathodenraume Kalilauge sich ansammelt. Die Elektrolyse wird dadurch ergiebig und kontinuierlich, daß man die Anodenflüssigkeit durch Zuführung von Manganat in fester Form an Alkalihydrat anreichert, wodurch das gebildete Permanganat unlöslich wird und sich ausscheidet[6]).

Die Zellen können beliebig gestaltet sein, da nur eine poröse Scheidewand notwendig ist.

---

[1]) Mon. f. Chem. **14**, p. 353.
[2]) Moissan, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **12**, p. 667.
[3]) Zeitschr. f. Elektr. **7**, p. 260 (1900).
[4]) J. K. H. Inglis, daselbst **9**, p. 226 (1903).
[5]) D.R.P. Nr. 28782 Kl. 12 von 1884.
[6]) Salzbergwerk Neustaßfurt, D.R.P. Nr. 101710 von 1898.

Griner in Paris verwendet eine Anode aus Mangankarbid. Bei dem Nachlassen bezw. Aufhören der Permanganatbildung wird durch Fortsetzung der Elektrolyse der Ueberschuß von Natronhydrat dadurch aus dem Anodenraum entfernt, daß man eine verdünnte Lösung von Aetznatron unmittelbar um den Anodenraum bezw. in dem Kathodenraum zirkulieren läßt, worauf das Natriumpermanganat aus der so vom Ueberschuß an Aetznatron befreiten Permanganatlösung einfach durch Eindampfen in gebrauchsfähiger fester Form gewonnen werden kann[1].

Franz Deißler[2] ordnet die Elektroden horizontal übereinander an und verzichtet auf Diaphragmen, indem er die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs dadurch verhindert, daß er die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsprodukten freihält. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, daß man die Anode mit einer Lösung von hohem spezifischen Gewicht und die Kathode mit einer Lösung von geringem spezifischen Gewicht umgibt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwerere schichtet und dafür Sorge trägt, daß dieser Zustand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Natürlich ist die Möglichkeit vorhanden, in dem Zersetzungsapparate eine Horizontalscheidewand anzuordnen, wenn dieselbe aus sehr porösen Substanzen hergestellt wird, die der Elektrizität einen geringen Widerstand bieten.

Die Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld stellen Kaliumpermanganat durch Einleiten von ozonhaltiger Luft in konzentrierte alkalische Manganatlauge her; die Oxydation geht ohne Braunsteinbildung glatt von statten nach der Gleichung

$$2K^2MnO^4 + O = 2KMnO^4 + K^2O.$$

Das gebildete Permanganat kristallisiert infolge seiner Schwerlöslichkeit sogleich größtenteils aus, und die Lauge kann, durch Abdampfen konzentriert, von neuem mit Braunstein verschmolzen werden[3].

Auch die chemische Fabrik Griesheim-Elektron besitzt ein elektrisches Verfahren[4] zur Gewinnung von Permanganat.

Freie Uebermangansäure $HMnO^4$ ist nach H. N. Morse und J. C. Olsen durch Elektrolyse von Permanganaten in einem mit Diaphragmen versehenen Apparat leicht zu erhalten[5].

Eisen.

Das lange erstrebte Ziel, Eisen und Stahl im elektrischen Ofen zu erzeugen, scheint seiner Verwirklichung entgegenzureifen; an verschiedenen Stellen werden Betriebsversuche unternommen und die darüber von einwandsfreier Seite gemachten Mitteilungen lauten durchaus günstig.

Héroult arbeitet erfolgreich mit seinem bereits auf S. 292 beschriebenen Ofen. Mit demselben werden auf der Hütte der Société Electro-Metallurgique in La Praz (Savoyen) täglich 6 t vorzüglicher Werkzeugstahl hergestellt.

Bertolus berichtet über Arbeiten in Kerousse (Frankreich), wo die

---

[1]) D.R.P. Nr. 125060.
[2]) D.R.P. Nr. 105008.
[3]) D.R.P. Nr. 118232 von 1900.
[4]) Engl. Pat. Nr. 8833.
[5]) Amer. chem. Journ. **23**, p. 431 (1900).

Kraft eines Falles des Blavetflusses mit 550 PS ausgenutzt wird. Fig. 290 zeigt die auf einer Hütte der Compagnie électrothermique Keller, Leleux & Cie. in Betrieb befindliche Anlage nach Keller[1]). Roheisengewinnung und Stahlbereitung werden in getrennten Oefen vorgenommen, weil die für beide Prozesse zu verwendenden Ofenräume sehr verschieden dimensioniert sein müssen. Der „elektrische Eisenhochofen" steht höher als der kleinere Raffinierofen, so daß der Roheisenabstich über die geneigte Sohle direkt in den letztgenannten Ofen einfließt.

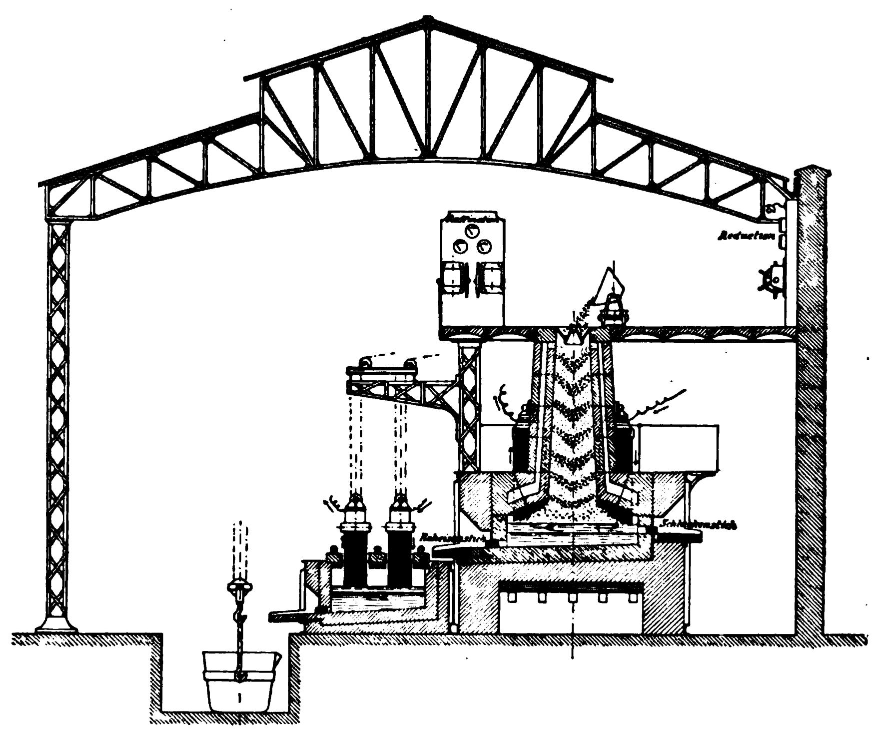


Fig. 290. Elektrischer Eisenhochofen nebst Raffinierofen.

Der obere Ofen empfängt seine Beschickung von Erz, Koks und Zuschlag in gewöhnlicher Weise; er hat vier Elektroden, deren Entfernung voneinander reguliert und die durch 4 Ampèremeter und 2 Voltmeter kontrolliert werden können. Die Elektroden sind parallel zueinander angeordnet und ragen von oben vertikal in den Ofen; sie sind derart vereinigt, daß zwei Gruppen zu zwei Elektroden gebildet werden. Schmelzung und Reduktion des Erzes gehen auf der Ofensohle vor sich. Die während des Prozesses entwickelten Gase werden in einer besonderen Kammer verbrannt, wo ihre Wärme zum Trocknen der Beschickung ausgenutzt wird. Nach mehreren Stunden wird das Metall in den vorgewärmten und bereits geschmolzenes Material enthaltenden Raffinierofen abgestochen, worauf der Hochofen neu beschickt wird. Durch eine besondere für diesen Zweck vorgesehene Oeffnung wird

[1]) Nach Electrochem. Industry 1, p. 164 (1903).

von Zeit zu Zeit die Schlacke abfließen gelassen. Schlacke und Metall werden in regelmäßigen Zwischenräumen untersucht, und es ist möglich, ein Metall von absolut gleichförmiger Zusammensetzung zu erhalten.

Wenn der untere Ofen eine genügende Menge Roheisen enthält, so wird unter Zusatz von oxydischen Zuschlägen und Kalk raffiniert, bis eine Probe den gewünschten Effekt anzeigt.

Auf der Abbildung enthält der Raffinierofen nur zwei Elektroden, doch ist es praktischer befunden worden, deren 4 bis 6 einzusetzen, weil dann etwa notwendiges Auswechseln der einen oder anderen Elektrode ohne Betriebsunterbrechung vorgenommen werden kann.

Ueber die Kosten des Verfahrens wird folgendes angegeben. Aufgewendet werden für 1 t Stahl 2800 effektive Kilowattstunden = etwa 3800 elektrische PS-Stunden; legt man die folgenden Preise zu Grunde:

1 Tonne Eisenerz (55% Fe)	M. 8,–
1 „ Koks	„ 16,–
1 „ Flußmittel	„ 12,–
Arbeitslohn	„ 2,40
100 kg Elektroden	„ 24.–
Elektrische Energie, per Kilowatt und Jahr (zu 8400 Stunden)	„ 40,–

so kommt — einschließlich aller Unkosten mit Ausnahme der der Lizenzgebühren — die Tonne Stahl auf 72 (bis 80) Mark zu stehen.

Eine weitere Stätte für elektrische Eisengewinnung befindet sich in Darfo, nördlich vom Lago d'Iseo, wo Stassano arbeitet. Im Auftrage des Kaiserl. deutschen Patentamtes hat H. Goldschmidt den Prozeß an Ort und Stelle beobachtet und ist dadurch zu folgender günstigen Beurteilung gekommen[1]):

„Das wesentliche des Stassano-Verfahrens ist die direkte Reduktion der Eisenerze durch Holzkohle mit Hilfe der strahlenden Wärme eines über der Beschickung erzeugten Flammenbogens; durch geeignete Zuschläge werden unerwünschte Verunreinigungen verschlackt. Der Schachtofen, mit Magnesit ausgelegt, enthält etwa 1 cbm Hohlraum, in den hinein die beweglichen Kohlen, die 2000 A. bei 70 Volt aufnehmen. ragen. Während des Anwärmens werden die Kohlen mehr und mehr auseinandergezogen, so daß schließlich der Lichtbogen unter starkem Knattern die ganze Breite des Ofens durchschlägt.

Folgende Zahlen gelten für einen in etwas kleinerem Maßstabe durchgeführten Versuch mit einem Ofen von 1000 A. und 80 Volt.

Der Verlauf eines Versuches ist etwa folgendermaßen:

8^{15} Beginn der Ladung und Stromanlaß,
8^{15} bis 8^{35} Strom wechselnd bis 80 Volt und 800 A.,
8^{35} bis 8^{55}: 80 Volt 800 A.,
8^{55} bis 9^{25}: 100 Volt 1000 A.,
9^{15} Ende der Ladung,
9^{25} bis 9^{55}: 70 Volt 600 A.,
9^{55} bis 10^{15}: 100 Volt 1000 A.,
10^{15} Guß.

In einem Falle ergaben die Messungen 97200 Wattstunden = 132,25 PS-Stunden.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 128 (1903).

Die Beschickung, 70,25 kg Erzgemisch, enthielt:

Erz mit	46,51 kg	Fe_2O_3,
	0,309 „	MnO,
	1,895 „	SiO_2,
	0,25 „	$CaO + MgO$,
	0,86 „	H_2O,
Zuschläge mit . .	3,263 „	CaO,
	0,194 „	MgO,
	0,056 „	SiO_2,
	0,031 „	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$,
	2,714 „	CO_2,
Kohle mit	7,234 „	C,
	0,310 „	Asche,
	0,456 „	Wasser,
Beimengungen mit .	3,552 „	C,
	2,43 „	Kohlenwasserstoffe,
	0,16 „	Asche.

Das Ergebnis war 30,8 kg Schmiedeeisen mit 28,336 g Mn, Spuren Si, 15,17 g S und 2,77 g P.

Es sind also

	aufgegeben:	erhalten:
Fe	32557,3 g	30727,3 g (= 94%)
Mn	239,75 „	28,3 „
Si	910 „	Spuren
S	29 „	15,2 „
P	28 „	2,8 „

Es berechnet sich nun der theoretische Kalorienbedarf für die Reduktion und Schmelzung, Verdunsten des Wassers, Wärmeverlust durch die Abgase u. s. w. zu 75000000 Kal., der durch Kohle (21500000) und Wasserkraft (132,25 PS-Stunden = 84000000 Kal., zusammen 105000000 Kal.) gedeckt wurde, so daß die Ausnutzung der hineingesteckten Kraft (Kohle + Wasserkraft) etwa 70% beträgt; oder, wenn an der Verbrennungswärme der Kohle keine Verluste angenommen werden, so würde die thermische Ausbeute des elektrischen Stromes etwa 61,3% betragen.

Die Kostenberechnung für 1000 kg Eisen bei einer Anlage von 5000 PS, die in 24 Stunden 30 t Stahl ergibt (es rechnet sich da ein thermischer Nutzeffekt von etwa 66,66% der Elektrizität aus), stellt sich etwa folgendermaßen, die italienischen Verhältnisse zu Grunde gelegt:

1600 kg Erz, 15 Lire pro 1000 kg	24,00 Lire
Pulverisierung derselben	4,80 „
200 kg Zuschlag, 5 Lire pro 1000 kg	1,00 „
250 kg Holzkohle, 45 Lire pro 1000 kg	11,25 „
Pulverisieren der Holzkohle	0,50 „
190 kg Beimengungen, 70 Lire pro 1000 kg . .	13,30 „
Mischen des Ganzen	6,75 „
Elektrodenverbrauch, 12 kg à 0,30 Lire	3,60 „
Unterhaltung des Ofens	12,00 „
Arbeitslohn	6,00 „
Utensilien	3,00 „
Elektrische Kraft, 4000 PS-Stunden, à 0,0057 Lire	22,80 „
Allgemeine Unkosten	3,00 „
Zusammen	112,00 Lire.

Davon ab 900 cbm (à 2 Cent.) flüchtige und brennbare Gase	18,00 Lire,
Wirkliche Unkosten à 1 Tonne Eisen	94,00 Lire = 75,2 M.

In Deutschland würden die Eisenerze reichlich das doppelte kosten. Das Pferdekraftjahr würde man nach einer Bemerkung von Waskowski aus Hochofengichtgasen für 1 Pfg. pro PS-Stunde berechnen müssen, so daß die Kosten somit auf etwa 112 Mk. statt 75 Mk. kommen würden. Goldschmidt hält 1 Pfg. für zu niedrig. Mathesius teilt mit, daß Hörde aus vier Hochöfen 4000 PS überflüssig habe, da die Gebläse durch Dampfmaschinen, diese mittels Kokereiabgasen getrieben werden, was bei allen Hochöfen durchführbar sei. Grabau schätzt den Kraftüberschuß von einem Ofen, der 300 t Eisen in 24 Stunden liefert, auf etwa 6000 PS.

Ein weiterer sehr wesentlicher Punkt bei dem Stassano-Verfahren ist die große Reinheit des gewonnenen Eisens. Analysen von sechs Proben nach dem Stassano-Verfahren gewonnener Eisen- resp. Stahlsorten (durch die Reinheit der italienischen Erze wird die Reinheit des Produktes begünstigt; im übrigen werden die Zuschläge so gewählt, daß Si fast ganz, Mn, S und P in erheblichem Maße verschlackt werden) ergaben z. B.:

1. C = 0,04%
   Mn = 0,05%

2. C = 0,04%
   Mn = 0,12%

3. C = 0,09%
   Mn = 0,18%
   Si = Spur

4. C = 0,17%
   Mn = 0,07%
   Si = Spur
   P = 0,029%
   S = 0,05 %

5. C = 0,77 %
   Mn = 0,65 %
   S = 0,04 %

6. Chromstahl
   C = 1,51 %
   Mn = 0,26 %
   Cr = 1,22 %

Aus allem geht hervor, daß man dem Stassano-Verfahren nicht in der Weise die Bedeutung absprechen darf, wie es vielfach in letzter Zeit geschehen ist. Allerdings dürfte noch manches Lehrgeld zu bezahlen sein, wie denn die italienischen Stassano-Werke bereits 1 Million Lire verschlungen haben, ohne daß bisher eine Darstellung in großem Maßstabe eingetreten wäre. Goldschmidt glaubt aber, daß dieser langsame Fortschritt größtenteils den ungünstigen Umständen zuzuschreiben sei, unter denen Stassano arbeitet, da er sich auf sein Personal nicht verlassen kann und im Grunde genommen sein eigener Maschinist, Arbeiter, Ofenmann und Chemiker sein muß."

Des großen Interesses wegen, das die elektrische Eisen- und Stahlgewinnung erheischt, sei noch ein Konsularbericht über die Erfolge in Schweden wiedergegeben [1]).

„Ende Februar 1900 wurde der erste Ofen in Schweden gebrauchsfertig und der erste Stahlguß gewonnen. Der Stahl war von ausgezeichneter Beschaffenheit. Technisch ist das Problem der elektrischen Stahldarstellung vollkommen gelöst, doch war es noch zu teuer, da mit einer 78 Kilowatt liefernden Maschine nur 270 kg in 24 Stunden in einem Ofen, der nur 80 kg faßte, dargestellt wurden. Ein größerer

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 710 (1902).

Ofen mit einer Kapazität von 180 kg wurde im November 1900 fertiggestellt und lieferte 600 bis 700 kg in 24 Stunden. Die Gysinge Sulfit-Faktorei brannte am 11. August 1901 nieder, und es wurde beschlossen, Stahlwerke an ihrer Stelle zu erbauen. Eine Turbine von 300 PS liefert die Kraft. Der eine Ofen hält 1800 kg und man schätzt auf eine Ausbeute von 1500 t jährlich, wenn der Ofen mit kaltem Rohmaterial beschickt wird. Der Stahl soll ganz vorzüglich sein und sich durch Festigkeit, Dichte, Gleichförmigkeit und Zähigkeit auszeichnen. Besonders hervorgehoben wird auch die Leichtigkeit, mit der sich der Stahl kalt (in ungehärtetem Zustande) bearbeiten läßt. Gehärtet zerspringt er weniger leicht als gewöhnlicher Stahl. Die guten Eigenschaften werden darauf zurückgeführt, daß das Material frei von Gasen ist. Spezielle Stahlsorten wie Nickel-, Chrom-, Mangan- und Wolframstahl sind leicht herzustellen. Der in Gysinge hergestellte Chrom- und Wolframstahl ist besonders gut für Drehbankwerkzeuge befunden worden. Auch soll der Gysinger Wolframstahl stärkere, permanente Magnete als andere Wolframstahlsorten geben, sich auch vor allem beim Härten nicht ziehen."

Ueber das Verfahren[1]) selbst macht Becker[2]) folgende Mitteilungen[3]). Der Schmelzofen arbeitet ohne Elektroden. Man verarbeitet Roheisen, welches man dadurch zum Schmelzen bringt, daß man in ihm durch einen Elektromagneten Induktionsströme erzeugt. Die Ofenkammer bildet ein ringförmiger Hohlraum, dessen Seiten und Boden aus feuerfesten Steinen gebaut, und welcher oben durch Platten zugedeckt ist. In der Mitte dieses Ofens befindet sich ein aus voneinander isolierten Eisenplatten bestehender Kern, von einer Spule umgeben, die mit isoliertem Leitungsdraht umwickelt und nach der anderen Seite des Ofenringes zu einem Rechteck verlängert ist. Die Drahtenden der Spule sind mit den Polen der Wechselstromdynamo verbunden.

Geht Strom durch die Spule, so entsteht in dem den Ofen füllenden Eisen ein Induktionsstrom; da nur ein Ring vorhanden ist, so ist der induzierte Strom ungefähr gleich dem Strom der Dynamo, multipliziert mit der Zahl der Windungen der Spule; die Spannung nimmt etwa in dem Maße ab, wie die Stromstärke wächst; daher erzeugen hochgespannte schwache Ströme im Ofen starke Ströme von niedriger Spannung.

Theoretisch beträgt die zum Schmelzen und Ueberhitzen von 1 kg nötige Wärmemenge 370 Kal. Demnach kann man theoretisch mit einer Kilowattstunde 2,34 kg Stahl schmelzen, da dieselbe 860 Kal. entspricht; bei einem Materialverlust von 4% müßten theoretisch auf 1 Kilowattstunde 2,2 kg kommen. Der zuletzt gebaute Ofen in Gysinge gab bei 165 Kilowatt in 24 Stunden 4100 kg Stahl aus Roheisen und Abfalleisen; auf 1 Kilowattstunde entfallen daher 1,03 kg, d. i. 47% der Theorie, entsprechend 53% = 87,5 Kilowattstunden. Die elektrischen und magnetischen Verluste betrugen 8,25 Kilowattstunden, so daß die thermischen Verluste sich auf 87,5 — 8,25 = 79,25 Kilowattstunden beliefen.

[1]) Benedicks, Engl. Pat. Nr. 18921 v. 1900; Kjellin U.S.A.P. Nr. 682088 v. 1901.
[2]) L'Ind. électrochimique vom März 1903.
[3]) Nach einem Ref. von v. Kügelgen in Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 517 (1903).

Nach Kjellin kostet die elektrische Herstellung einer Tonne Stahl in Gysinge zur Zeit

Reparatur und Ingangsetzen des Ofens	10,37 M.
Arbeitskraft	8,50 „
Kokillen	1,15 „
Verschiedene Materialien	0,25 „
Sa.	20,27 M.

Dazu kommen die Kosten für das Roheisen bezw. Abfalleisen und für die Kraft; letztere würde sich bei 40,50 M. pro PS für 1 t Stahl auf 8,50 M. belaufen.

Die Electric Furnace Co. Newyork errichtet in Elisabethtown eine 8000pferdige Anlage, in welcher nach Conley gearbeitet werden soll[1]). Der Schmelzofen braucht für 100 t Stahl täglich 5000 effektive PS; der Gestehungspreis pro Tonne Stahl beträgt etwa 50 M.

Man darf jedenfalls der weiteren Entwicklung der „elektrischen Eisen- und Stahlindustrie" mit Spannung entgegensehen.

Aus wässeriger Lösung läßt sich Eisen unter verschiedenen Bedingungen elektrolytisch abscheiden (s. unter „Analyse"), doch hat Verfasser chemisch reines Eisen nach keinem der empfohlenen Verfahren bisher erhalten oder kaufen können.

E. Merck empfiehlt als Elektrolyten Eisenchlorürlösung, höhere Temperatur (70° C.) und lebhafte Laugenbewegung durch Rührwerk oder bewegte Kathoden. Die Stromdichte soll 3 bis 4 A.|qdm betragen[2]).

Hicks und O'Shea[3]) empfehlen eine Lösung, welche neben 5% kristallisiertem Eisenchlorür so viel Chlorammonium enthält, daß das Doppelsalz $FeCl^2 . 2NH^4Cl$ sich bilden kann. Der Entstehung von Ferrisalzen muß vorgebeugt werden, da diese zur Hydroxydabscheidung Veranlassung geben; ferner ist darauf zu achten, daß der Eisengehalt der Lösung während der Elektrolyse nicht unter 20 bis 30% der ursprünglichen Menge sinkt. Als Kathode dient ein sehr dünnes Kupferblech, welches durch Abspülen mit verdünnter Salpetersäure, Abreiben mit Baumwolle und feinem Sand, Waschen mit Cyankaliumlösung und mit Wasser gereinigt ist. Wichtig ist es, die Kathode während der Elektrolyse ganz unter dem Flüssigkeitsspiegel zu halten; man bestreicht daher Zuleitung und Ränder mit Lack.

Als Anode verwandten die genannten Autoren schwedisches Eisenblech, welches 0,027% Schwefel und 0,049% Kohlenstoff enthielt; da letzterer sich als Schlamm abscheidet, empfiehlt sich die Anwendung eines Tondiaphragmas. Der Schwefel geht als Sulfat in Lösung; da hiervon nicht zu viel in den Kathodenraum gelangen darf, so wird die Anodenflüssigkeit ab und zu erneuert.

Die Stromdichte darf von 0,08 bis 0,2 A. auf 100 qcm schwanken; die Spannung soll etwa 0,7 Volt betragen.

Das niedergeschlagene Eisen ist fast silberweiß und samtartig.

Chemisch reines Eisen soll man nach A. Skrabal[4]) erhalten.

[1]) Eng. and Min. Journ. 75, p. 524 (1903).
[2]) D.R.P. Nr. 126839 von 1900.
[3]) Electricien 1895, p. 843.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 35, p. 3404 (1902).

wenn man zunächst Ferrosulfatlösung zwischen Platinelektroden elektrolysiert; es scheidet sich auf der Kathode Eisen ab; diese Kathode kommt nunmehr sogleich als Anode gegenüber einer Platinkathode in eine schwach schwefelsaure oder neutrale Lösung von Ferrosulfat oder Ferroammonsulfat und wird mit 0,4 Volt Spannung elektrolysiert. Das Eisen scheidet sich rein, weiß, kristallinisch ab.

Wird Eisen als Kathode in einem Bade von konzentrierten Alkalien in den Stromkreis geschaltet, so wird Eisenferrat gebildet[1]). Schmiedeeisen und Stahl müssen dazu angeregt werden, was dadurch geschieht, daß man sie abwechselnd als Anode und Kathode einsetzt oder längere Zeit in starkem Alkali schwach anodisch polarisiert[2]).

In Ammonnitratlösung löst sich Eisen als Kathode zu einer goldgelben Lösung von Ferroammonnitrat, aus der sich Ferrihydroxyd abscheidet; erhitzt man aber die Lösung bei Luftabschluß, so scheidet sich aus ihr schwarzes, magnetisches Eisenoxyduloxyd als unfühlbares Pulver aus[1]) [2]) [3]).

Nickel und Kobalt.

Nickel und Kobalt sind in ihrem elektrochemischen Verhalten völlige Analoge; beide lassen sich aus den Lösungen ihrer Salze elektrolytisch leicht gewinnen (s. Analyse S. 270).

Braucht man für irgendwelche Laboratoriumszwecke kleinere Mengen chemisch reinen Nickels oder Kobalts, so bediene man sich der folgenden Methode von Clemens Winkler[4]).

Zur Darstellung von Nickel verwendet man eine Auflösung von reinstem, schwefelsaurem Nickel, welche 32,84 g Nickel im Liter enthält. Der damit bereitete Elektrolyt besteht aus

200 ccm Nickelsulfatlösung,
30 g Ammoniumsulfat,
40 g Ammoniakflüssigkeit (0,905 spez. Gew.),
250 ccm Wasser.

Als Kathode verwendet man ein starkes, poliertes Nickelblech von 9,7 cm Länge und 7,9 cm Breite; als Anode ein ebensolches Platinblech. Die Stromdichte wird $D_{100} = 0,5$ A., die Spannung = 2,8 Volt gewählt.

Wenn der Nickelniederschlag eine gewisse Stärke erreicht hat, so beginnt er sich freiwillig in dünnen, mehr oder minder gerollten Blättern von der Mutterplatte abzuschälen. So lassen sich in 20 Stunden ca. 13 g reines Nickel herstellen.

Das Metall ist weiß und glänzend mit einem deutlichen Stich ins Gelbe.

Zur Darstellung des Kobalts besteht der Elektrolyt aus

---

[1]) Haber, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 215.
[2]) W. Pick, daselbst 7, p. 713.
[3]) Kaufmann, ebenda 7, p. 733.
[4]) Bischoff u. Thiemann, Zeitschr. f. anorg. Ch. 8; Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 7, p. 62 (1895).

250 ccm reiner Kobaltsulfatlösung, die 11,64 g Kobaltsulfat im Liter enthielt,
30 g Ammoniumsulfat,
50 g Ammoniakflüssigkeit (0,905 spez. Gew.),
250 ccm Wasser.

Als Kathode dient ein poliertes Nickelblech von 9 cm Länge und 7,6 cm Breite, als Anode ein Platinblech. Die Stromdichte betrage $D_{100} = 0,6$ A., die Spannung 3,2 Volt. Man erhält in 30 Stunden 2,9 g Kobalt, wovon sich 2,2 g leicht in Gestalt dünner, gerollter Blechfragmente von der Kathode loslösen lassen.

Das so erhaltene Metall fand Winkler teilweise vollkommen glänzend, an vielen Stellen aber bunt angelaufen oder mit bräunlichem Hauche überzogen, der von einer geringen Oxydverunreinigung herrührte. Nach dem Ausglühen im Wasserstoffstrome war das Metall chemisch rein. Seine Farbe war im Vergleiche zum Nickel ausgesprochen blauweiß, ähnlich wie die des Zinks.

Das oben erwähnte Abblättern des Nickelniederschlages war lange ein Hindernis, dickere Platten von Elektrolytnickel herzustellen; diese Schwierigkeit wird sofort behoben, wenn man die Elektrolyse bei höherer Temperatur vornimmt[1]). Bei 50 bis 90° gelingt es, ein zähes, glänzendes Nickel in beliebig starken Schichten zu erhalten, wobei man mit gleichem Erfolge als Elektrolyt Lösungen von Nickelsulfat oder -chlorid verwenden kann. Benutzt man eine Lösung von 145 g Nickelsulfat (= 30 g Ni) oder mehr in 1 l, so ist dieselbe zur Elektrolyse geeignet. Die Rohnickelanoden werden zweckmäßig mit Pergamentpapier umhüllt, welches sich in neutraler Sulfatlösung bei allen Temperaturen gut bewährt hat. Als Kathoden dienen dünne Nickelbleche. Die Anordnung der Elektroden und die Bewegung der Laugen geschieht in gewöhnlicher Weise (s. Kupfer, Multiplensystem). Bei einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A. und 50 bis 90° C. werden gut zusammenhängende, schön glänzende hellgraue bis zinnweiße Nickelbleche erhalten. Sie sind um so heller und glatter, je höher die Stromdichte ist. Oefters bemerkt man auf den Kathodenniederschlägen eine Anzahl stärker hervortretender Unebenheiten, welche durch lange an derselben Stelle haftende Wasserstoffbläschen und die durch sie bedingte ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte an dieser Stelle hervorgerufen werden und im weiteren Verlauf der Elektrolyse zu knolligen Auswüchsen an der Kathodenplatte und zur Entstehung ästelicher und traubiger Gebilde an den Rändern Veranlassung geben.

Bei einem Versuch mit 100 g Nickel in 1 l betrug bei 60° und 1,5 A./qdm Stromdichte die Spannung 1 Volt, bei 2 A./qdm 1,3 Volt, wenn die Elektrodenentfernung 4 cm betrug.

In Amerika wurde längere Zeit hindurch Nickel wahrscheinlich in oben geschilderter Weise raffiniert. Die Verunreinigungen des Rohnickels werden dabei entfernt bis auf Eisen und Kobalt, die sich größtenteils oder ganz im Elektrolytnickel wiederfinden.

B. Neumann[2]) hat interessante Studien über die elektrolytische Scheidung von Kupfer und Nickel angestellt, auf die

---

[1]) Förster, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 160 (1897); s. a. Winteler, daselbst 4, p. 338.
[2]) Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 317 (1897).

wir verweisen können, da ihre Ergebnisse sich im wesentlichen mit den Erfahrungen decken, die im folgenden wiedergegeben sind.

Auf den Werken der Canadian Copper Co. in Brooklyn hat sich nämlich ein Verfahren zum Aufarbeiten von Kupfer-Nickelstein nach David H. Browne gut bewährt. Dasselbe wird hier nach F. Habers Bericht[1]) geschildert. Der Stein enthält 35 bis 40% Cu, ebensoviel Nickel und 1/2 bis 1% Eisen. Er wird zunächst zerkleinert und, auf 1 mm Korngröße gebracht, den Calcinieröfen zugeführt, wo er abgeröstet wird; darauf wird er im Schmelzofen mit Holzkohle reduziert und das flüssige Kupfernickel durch Kippen zur Hälfte in Anodenformen, zur Hälfte in Wasser entleert, so daß ein dem Anodengewicht gleiches Gewicht an Kupfernickelschrot erhalten wird. Die Anoden gehen in die Nickelkupferbäder; sie enthalten beispielsweise 54,3% Cu, 43,08% Ni und 2,6% Fe + S, wovon Eisen meist weniger als 1% ist. Die Anoden sind 75 cm breit, 60 cm tief und 2,5 cm dick; die Bäder sind aus Beton und messen 256 cm in der Länge, 85 cm in der Breite und 67,5 cm in der Tiefe; sie nehmen 1,534 cbm kochsalzhaltige Nickelchlorür-Kupferchlorürlösung als Elektrolyten auf, die durch Ueberlauf von Bad zu Bad zirkuliert. Die Kathoden sind dünne Kupferbleche; die Schaltung der Elektroden ist die des Multiplensystems (s. Kupferraffination). Für 24 in Serie geschaltete Bäder beträgt die Spannung 6 bis 10 Volt, der Strom 500 A. Das Kupfer setzt sich stärker kristallin und lockerer als bei der Kupferraffination an den Kathoden ab. Das Ausbringen pro Ampèrestunde liegt zwischen 2 und 2,25 g (gegen 2,36 g der Theorie); diesen Stromverlust zu bewirken, genügt ein kleiner Gehalt an Kupferchlorid. Bei dem Austritt aus den Kupferbädern ist das Verhältnis von Nickel zu Kupfer wie 80 : 1. Die Kathoden der Kupferbäder werden nach 3 bis 4 Wochen aus den Bädern entfernt, sie enthalten den etwaigen Silbergehalt der Anoden. Die Anodenreste werden eingeschmolzen, der Anodenschlamm ist eventuell auf Platinmetalle zu verarbeiten. Aus den noch 1,25% Cu enthaltenden Laugen wird dieses Metall durch Schwefelnatrium als Schwefelkupfer gefällt und abfiltriert. Die Lauge passiert dann einen kleinen Tonturm, in welchem durch eine aus den Nickelbädern gewonnene kleine Chlormenge das Eisen oxydiert wird, worauf man es mit Natronlauge ausfällt und beseitigt. Die Nickelchlorürlösung wird nun so stark konzentriert, daß möglichst das ganze Kochsalz, welches sie enthält, sich abscheidet; hat sich dasselbe abgesetzt, so geht die Nickellösung noch heiß in die Nickelbäder, durchläuft sie, gibt Nickel und Chlor ab und kehrt dann zur weiteren Konzentration zur Verdampfstation zurück.

Die Nickelbäder sind ebenfalls aus Beton und nach dem Multiplensystem mit Ueberlauf von Bad zu Bad eingerichtet; sie sind im Lichten 2,37 m lang, 71,5 cm weit und 40 cm tief. Die Kathoden bestehen aus Streifen von Nickelblech (38 × 14,7 cm), die an angeklemmten Nickelzuführungen zu mehreren nebeneinander von einer auf den Badlängsrändern aufliegenden Querstange ins Bad hinabhängen. Abwechselnd mit ihnen hängen Graphitanoden in den Elektrolyten und zwar umgeben von einem Tonrohre elliptischen Querschnitts, das fast bis auf

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 9, p. 394 (1903).

den Boden der Zelle reicht. Diese Rohre verhindern jeden Uebergang von Chlor an die Kathoden und damit die Stromverluste durch elektrische Konvektion. Die Klemmenspannung des Nickelbades beträgt 3,5 bis 3,6 Volt, die Stromausbeute erreicht 93,5% der Theorie.

Die Tonröhren sind durch ein Kopfstück miteinander verbunden, welches das Chlor aufnimmt und — bis auf den kleinen oben erwähnten Anteil zur Oxydation des Eisens — nach dem „Schrotturm" leitet. Hier wird aus dem erwähnten, dem Anodengewicht gleichen Gewicht Kupfer-Nickelschrot, dem wiedergewonnenen Kochsalz und dem Elektrolytchlor die Badflüssigkeit für die Kupferzellen erzeugt.

Das Elektrolytnickel enthält 99,85% Ni, 0,085% Fe und 0,014% Cu. Es ist ungemein zäh und nur an den Ecken und Kanten knospig, während die Fläche völlig eben ist; die Kathodenplatten, die mit 1 mm Stärke ins Bad kommen, wachsen darin zu einer völlig gleichmäßigen Platte von 30 mm Stärke an.

Ein Verfahren von C. Höpfner liefert der Allgemeinen Elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg etwa 1 Tonne Nickel pro Tag.

Ueber die Arbeitsweise ist nichts sicheres bekannt; doch dürfte derselben Höpfners amerikanisches Patent Nr. 704640 vom 27. Juli 1900 zu Grunde liegen. Nach demselben werden die Kupfer-Nickel-Steine oder -Erze oxydierend geröstet, wodurch Eisen in Oxyd, Kupfer und Nickel teilweise in Sulfate übergeführt werden. Das gemahlene Röstgut wird darauf ausgelaugt und das in Lösung gegangene Kupfer durch Zusatz von Kochsalz in Kupferchlorid und dieses durch Schwefeldioxyd, Nickel- oder -Kupfersulfid in Chlorid übergeführt:

$$2CuCl^2 + SO^2 + 2H^2O = H^2SO^4 + 2HCl + Cu^2Cl^2$$
$$2CuCl^2 + NiS = Cu^2Cl^2 + NiCl^2 + S$$
$$CuCl^2 + CuS = Cu^2Cl^2 + S.$$

Die nach dem SO^2-Verfahren gebildete Schwefelsäure löst bei der Laugung des Röstgutes event. die entstandenen Oxyde des Kupfers und Nickels.

Die Lösung wird alsdann vom Rückstand abgezogen und durch Abkühlen das Kupferchlorür abgeschieden; die Abscheidung desselben ist bei Vermeidung von zuviel Kochsalz ziemlich vollständig, so daß das Filtrat praktisch nur Nickelchlorid und Alkalisulfat enthält. Letzteres wird durch Kristallisation bezw. Chlorcalcium entfernt, Eisen und Kupfer werden ausgefällt, und die so gereinigte Nickelsalzlösung gelangt zur Elektrolyse.

Alle anderen Verfahren, über welche die Patentliteratur zu berichten weiß, haben Betriebserfolge nicht aufzuweisen.

Hingewiesen sei noch auf ein Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel von Vortmann[1]. Sowohl Kobalt- wie Nickelsalze werden in wässeriger Lösung bei Abwesenheit von Alkalisulfaten oder auch anderer neutraler Salze der Alkalien durch den galvanischen Strom so zersetzt, daß an der Kathode Kobalthydroxydul bezw. Nickelhydroxydul oder basische Salze derselben abgeschieden werden.

---

[1]) D.R.P. Nr. 78236 von 1894.

Wird dann nach einiger Zeit die Richtung des Stromes gewechselt, so geht das Nickelhydroxydul wieder in Lösung, während das Kobaltoxydul zu Kobaltoxydhydrat oxydiert wird. Indem man so mehrfach die Stromrichtung wechselt, gelingt es nach und nach, alles Kobalt als schwarzbraunes Hydroxyd zu fällen, während das Nickel in Lösung bleibt.

Noch leichter geht die Oxydation des an der Kathode abgeschiedenen Kobaltoxyduls vor sich, wenn die Flüssigkeit eine geringe Menge eines Chlorides (etwa 1% Chlornatrium) enthält. In diesem Falle ist ein häufiges Wechseln der Stromrichtung überflüssig, indem das Kobaltoxydul durch die geringe Menge freien Chlors bezw. Hypochlorits rasch oxydiert wird.

Gelindes Erwärmen der Flüssigkeit während der Elektrolyse befördert in beiden Fällen die Abscheidung des Kobalts.

Nach beendeter Fällung des Kobalts wird der Strom unterbrochen und die Flüssigkeit kurze Zeit auf 60 bis 70° erhitzt, wobei Spuren von mit niedergeschlagenem Nickel in Lösung gehen.

Die vom Kobaltoxyd abgezogene Lösung ist entweder absolut frei von Kobalt oder enthält davon nur minimale Spuren. —

Nickel bildet bei einer Konzentration von 0,05 g Ni auf 300 ccm einer 70°·heißen, chromsäurehaltigen Alkalipyrophosphatlösung (0,1 A. 54 Stunden) ein Peroxyd NiO^4 (zwischen 120 bis 170°)[1]).

Interessante Beobachtungen hat H. Marshall über Oxydation von Kobaltsalzen durch Elektrolyse gemacht[2]). Es zeigte sich nämlich bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus Lösungen, die Kupfer-, Kalium- und Kobaltsulfat enthielten, daß die nach Ausfällung des Kupfers restierenden Laugen nicht blaßrot, sondern graugrün waren, mit Reduktionsmitteln behandelt aber blaßrote Färbung annahmen; es war also in der Lösung das Kobalt in einer höheren Oxydationsstufe enthalten, doch gelang es nicht, Lösungen herzustellen, in denen alles Kobalt in Oxyd verwandelt war. Die Gegenwart von Kupfer erwies sich als unnötig, wenn die Lösung an der Kathode durch ein poröses Diaphragma von der Anode getrennt wurde, so daß das Oxydationsprodukt nicht durch den naszierenden Wasserstoff reduziert werden konnte.

Bei Anwendung stärkerer Ströme gelang es, aus Lösungen, welche Kobaltsulfat und Ammonium- oder Kaliumsulfat neben freier Schwefelsäure enthielten, oktaëdrische Kristalle von Kobaltammonium- bezw. Kobaltkaliumalaun darzustellen.

Lösungen, welche nur Kobaltsulfat und keine Alkalisulfate enthielten, gaben bei der Elektrolyse nur dann Kobaltisalze, wenn die an der Anode befindliche Flüssigkeit durch einen Strom kalten Wassers so weit gekühlt wurde, daß die durch den Durchgang des elektrischen Stromes hervorgerufene Temperaturerhöhung kompensiert wurde. Es gelang dann, blaue, seidenartig glänzende, dünne kleine Nadeln zu erhalten, die angenähert der Formel $Co^2(SO^4)^3 + 18 H^2O$ entsprachen; dies Kobaltisulfat zersetzte sich in trockener Luft rasch unter Verlust von Wasser zu einem erst braunen, dann rötlichen Pulver, während

[1]) A. Hollard, Compt. rend. 136, p. 229 (1903).
[2]) Journ. chem. Soc. 59, p. 760.

es sich in feuchter Umgebung längere Zeit hielt; in Wasser lösten sich die Kristalle schnell auf, doch trat auch sogleich Zersetzung ein. die Lösung wurde dunkel purpurfarben, dann grau und zuletzt rosa, wobei sich viel Sauerstoff entwickelte.

Verdünnte Schwefelsäure nimmt das Salz leicht auf, ohne daß sofortige Zersetzung eintritt; die grünlich-blaue Lösung wird erst in 2 bis 3 Tagen reduziert, auf Zusatz von Reduktionsmitteln allerdings sofort. Alkalien rufen in der unzersetzten Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag hervor; konzentrierte Essigsäure und Salpetersäure lösen das Salz; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit tiefrotbrauner Farbe auf; Salzsäure löst unter Chlorentwicklung.

Dasselbe Salz kristallisiert auch aus, wenn man eine abgekühlte Lösung, die außer Kobaltsulfat noch saures Kaliumsulfat enthält, der Elektrolyse unterwirft; dabei entsteht dann gleichzeitig Kaliumpersulfat.

Aus dem Kobaltisulfat bezw. dessen Lösung in Schwefelsäure können durch Zusatz von festem Ammoniumsulfat oder Kaliumsulfat, Durchleiten des Stromes während deren Auflösung und Abkühlung der Flüssigkeit in einer Kältemischung Kristalle von Kobaltialaunen hergestellt werden. Diejenigen des Kobaltiammonalauns haben tiefblaue Färbung und bilden reguläre Oktaëder.

Eine ähnliche Beobachtung machten F. Kehrmann und N. Pickersgill[1]) bei der elektrolytischen Abscheidung von Kobalt aus einer Lösung des oxalsauren Doppelsalzes, wobei sie Kobaltikaliumoxalat, $3K^2C^2O^4 + Co(C^2O^4)^3 + 6H^2O$, in dunkelgrünen Kristallen erhielten.

In derselben Weise, nur unter Anwendung eines porösen Diaphragmas, erhielt Marshall (l. c.) Kobaltiammoniumoxalat in fast schwarzen Säulen, die in dünnen Schichten Dichroismus (blau und grün) zeigten.

Eine konzentrierte Lösung von Kobaltonitrat nimmt bei der Elektrolyse tief indigblaue Färbung an, wird aber beim Aufhören des Stromes schnell wieder rosa.

Platin.

Die Gewinnung des Platins mittels des elektrischen Stromes ist ein noch nicht befriedigend gelöstes Problem.

Siemens versuchte die Darstellung des Platins aus Erzen mit Hilfe des elektrischen Schmelzofens zu bewerkstelligen. Die dabei unvermeidliche Berührung des schmelzenden Platins mit Kohle und Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur führten zu Verbindungen derselben mit dem Metalle, die das Verfahren ungeeignet erscheinen ließen: dasselbe ließ sich auch nicht durch Anwendung von mit Wasser gekühlten Metallpolen brauchbar gestalten.

Auch die Abscheidung des Platins aus Lösungen in zusammenhängender Form bietet große Schwierigkeit. Wahl[2]) hat befriedigende Resultate bei Anwendung von Platinhydrat in Alkalien, Oxalsäure oder Phosphorsäure erhalten.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24** p. 2324.
[2]) Wahl, Journ. of the Franklin Instit. **130**, p. 62.

Ein alkalisches Bad stellte er dadurch her, daß er 25 g Platinhydrat in etwa 500 g einer 10%igen Kali- oder Natronlauge löste, zu der Lösung 500 g Lauge derselben Konzentration fügte und das Ganze auf 200 ccm verdünnte. Unter Anwendung von Elektroden gleicher Oberfläche, einer Anode von Platin oder Kohle und einer Spannung von 2 Volt wird elektrolysiert und zwar mit einer Stromstärke, bei welcher an der Kathode eben wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung sichtbar ist. Es empfiehlt sich, dem Bade Essigsäure zuzusetzen und die Temperatur nicht über 38° steigen zu lassen.

Um in Oxalsäurelösung zu arbeiten, soll man 25 g Platinhydroxyd in einer konzentrierten Lösung von 100 g Oxalsäure auflösen und auf 4000 ccm verdünnen; durch zeitweiligen Zusatz von Oxalsäure ist das Bad stets sauer zu erhalten; der Metallgehalt muß durch entsprechenden Zusatz von gesättigter Oxalatlösung konstant gehalten werden. Die Temperatur soll nicht über 65° steigen.

Auch Platin-Alkali-Oxalate sind für die Elektrolyse geeignet; der Metallgehalt des Elektrolyten ist dann durch Zusatz von einfachem Oxalat auf gleicher Höhe zu erhalten.

Das Phosphorsäurebad wird durch Auflösen von 12 bis 18 g Platinhydroxyd in 100 g Phosphorsäure von 1,7 spez. Gew. und Verdünnen der Lösung auf 2000 ccm hergestellt. Die Temperatur soll 38° nicht übersteigen. Der Ersatz des abgeschiedenen Platins wird nach beendeter Tagesarbeit durch Lösen von Platinhydroxyd im erwärmten Bade vorgenommen.

Elektrolysiert man Platinchloridchlorwasserstoffsäure H^2PtCl^6 zwischen Platinelektroden, so enthält der Platinniederschlag stets Wasserstoff; das Verhältnis von H zu Pt nimmt mit steigender Stromstärke und Stromdichte ab; die absolute Menge des Wasserstoffs nimmt zu. Elektrolysiert man Platinchlorid $PtCl^4 . 5H^2O$, so wird bei geringen Stromdichten gar kein Platin abgeschieden, woraus folgt, daß die bei größeren Dichten erfolgende Abscheidung des Metalls eine sekundäre ist. Dabei scheidet sich zu Beginn der Elektrolyse immer nur reiner Sauerstoff, erst nach bestimmter Zeit Chlor aus. F. Kohlrausch [1]) nimmt daher mit Hittorf, Jörgensen und Salkowski [2]) an, daß in dem Platinchlorid die Verbindung H^2PtCl^4O enthalten sei, und daß das Anion $PtCl^4O$ bei der Abscheidung in $PtCl^4$ und O zerfällt. An der Kathode erfolgt die Reaktion: $2H^2 + 3H^2PtCl^4O = Pt + 2H^2PtCl^6 + 3H^2O$. Die hierbei entstehende H^2PtCl^6 bedingt in einem späteren Stadium die Cl-Abscheidung, gleichzeitig einen Farbenumschlag von dunkelrotbraun in dunkelorange und die Zunahme der Leitfähigkeit.

Hinsichtlich der Verwendung von Platin als Anodenmaterial bei der Alkalichloridelektrolyse sei der Beobachtung gedacht [3]), wonach Platin als Anode in Salzsäure bei Anwendung kleiner Stromdichten mehr angegriffen wird als bei hohen Stromdichten, offenbar wegen der langsamen Verarmung der Lösung in unmittelbarer Nähe der Anode an Säure. Platin-Iridium ist auch bei kleinen Stromdichten erheblich widerstandsfähiger.

Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen s. [4]).

Iridium.

läßt sich nach E. J. Smith [5]) von Platin und Palladium elektrolytisch trennen, wenn man im Bade einen Ueberschuß von Alkaliphosphat und

[1]) Friedr. Kohlrausch, Wied. Ann. **63**, p. 423.

[2]) Zeitschr. f. phys. Ch. **28**, p. 546.

[3]) Haber u. Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Ch. **16**, p. 438 (1898); F. Bran, Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 197 (1902).

[4]) Rudolf Ruer, Zeitschr. f. Elektr. **9**, p. 235 (1903).

[5]) Amer. chem. Journ. **14**, p. 435.

freier Phosphorsäure erhält. Es wird dann nur Platin und Palladium ausgeschieden, während Iridium in Lösung bleibt.

Palladium.

wird am besten aus 1%iger Lösung von Palladiumammoniumchlorid bei 24° mit einem Strom von D = 0,12 A./qdm und 4 bis 5 Volt abgeschieden. Als Anode kann Kohle oder Palladium dienen. Das Metall zeigt hellen Glanz und ist fast ebenso hart wie Elektrolytnickel[1].

Osmium.

Das Osmium ist durch seine Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet; es schmilzt selbst im Knallgasgebläse nicht, sondern sintert nur etwas zusammen; dabei tritt noch als besondere Schwierigkeit die leichte Oxydierbarkeit auf; schon bei Rotglut wird es in einer Sauerstoffatmosphäre in das Oxyd OsO^4 übergeführt. Es erregt in neuerer Zeit größeres Interesse durch seine Verwendung in Auers Osmiumlampe.

Zum Zwecke einer erneuten Atomgewichtsbestimmung bewirkten A. Joly und M. Vèzes die Schmelzung des Metalles in einem elektrischen Ofen; wegen seiner Oxydierbarkeit, seiner giftigen Dämpfe und um Verluste durch Verflüchtigung der kostbaren Substanz zu vermeiden, nahmen sie die Operation in einem besonderen, verschlossenen, von Kohlenoxyd durchströmten Apparate und im Kohletiegel vor. So gelang es ihnen, das Metall in geschmolzenem Zustande zu erhalten; dasselbe zeigte eine stark glänzende Oberfläche, bläulich graue Farbe und kristallinischen Bruch. Es ist in diesem Zustande härter als Iridium und Ruthenium, ritzt Glas und Quarz, wird von Topas, aber nicht von den härtesten Feilen geritzt und oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr an der Luft.

Es zeigte das spez. Gewicht 22,48; besaß das Atomgewicht 190,3 und das Atomvolum 8,46[2].

---

[1]) Cowper-Coles, Chem. News 79, p. 280 (1899).
[2]) Joly u. Vézes, Compt. rend. 116, p. 577.

Organische Verbindungen.

Alle festen organischen Körper sind Nichtleiter der Elektrizität[1]; im flüssigen Zustande leiten den Strom ebenfalls nicht alle Kohlenwasserstoffe, sowie deren Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanderivate; dagegen erweisen sich als Leiter die Alkohole, Säuren, Säureanhydride, Ketone, Aldehyde, Phenole, Chinone und Alkoholbasen, sowie deren Haloidderivate. Im allgemeinen nimmt das Leitvermögen mit wachsendem Molekulargewichte ab.

Hartwig[2], welcher das elektrische Leitungsvermögen von Säuren $C^n H^{2n} O^2$ in Wasser und in Alkoholen $C^n H^{2n+2} O$ untersuchte, fand, daß, je kohlenstoffreicher eine Säure ist, umso früher für ihre Lösungen das Maximum der Leitungsfähigkeit eintritt; je kohlenstoffreicher das Lösungsmittel ist, umso später tritt das Maximum ein; die Leitungsfähigkeit ist um so geringer, je größer, bei gleichem Kohlenstoffgehalte des Lösungsmittels, der Kohlenstoffgehalt der Säure ist und je größer, bei gleichem Kohlenstoffgehalte der Säure, der Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels ist.

Ostwald[3]) zieht aus seinen Messungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte folgende Schlüsse:

Isomere Ionen wandern gleich schnell.

Mit wachsendem Molekulargewichte nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab, und zwar wird die Differenz immer geringer. Beträgt die Anzahl der Atome im Moleküle mehr als 12, so ist die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Zahl abhängig.

Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, Brom, die Amido-, Nitro-, Hydroxylgruppe vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit; einfacher Austritt von Wasserstoff vermehrt sie dagegen.

Bei Verbindungen, welche aus einer gleichen Anzahl von Atomen

---

[1]) Bartoli, Gazz. chim. ital. **14**, p. 519.

[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **2**, 33, p. 78.

[3]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, p. 848. — Leitungsvermögen organ. Säuren: Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 32, p. 300. — D. Berthelot, Ann. chim. phys. **6**, 23, p. 5. — Leitungsvermögen organ. Basen: Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 33, p. 352. — Leitungsvermögen der Phenole u. a.: Bader, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, p. 289; von Gemischen organ. Verbindungen: Bartoli, Gazz. chim. ital. **15**, p. 410.

bestehen, nimmt mit steigendem Molekulargewichte die Schlagweite der Elektrizität in den Dämpfen jener Verbindungen und die Ausdehnung des Glimmlichtes ab, während die Leuchtkraft zunimmt[1]).

Die organische Elektrochemie ist schon ziemlich umfangreich; es überwiegen darin die durch Reduktionswirkung des Stromes hervorgerufenen Reaktionen, wenn schon auch Oxydationsprodukte erzeugt sind und Synthesen sich als ausführbar erwiesen haben. Die größte Schwierigkeit bietet es, die Reaktionen in richtigen Grenzen zu halten und Nebenwirkungen auszuschließen; die Faktoren Spannung, Stromdichte, Elektrodenmaterial, Temperatur, Durchmischung der Reaktionsmasse sind aufs sorgfältigste zu beachten, denn sie sind fast immer ausschlaggebend.

Die organisch-chemische Technik hat bisher trotz zahlreicher von ihr entnommener Patente nur vereinzelt von elektrochemischen Verfahren Gebrauch gemacht. Hindernisse dafür bieten der Mangel an einer geeigneten haltbaren Apparatur und die (bei Dampf) hohen Kosten für den elektrischen Strom, die pro Kilowattstunde kaum unter 5 Pfennig zu veranschlagen sind, was im Vergleich mit den den gleichen Effekt erzielenden chemischen Reagenzien viel zu hoch ist. Endlich verlaufen die elektrochemischen Reaktionen meist nicht so glatt und einheitlich, wie man es durch chemische Reaktionen spielend erzwingen kann.

1. Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe; Halogenverbindungen; Alkohole.

Methan, Sumpfgas, Formen, Methylwasserstoff, CH^4, entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff[2]); durch den Induktionsfunken aus Aetherdampf bei 250 bis 300°, im Lichtbogen aus Methylalkohol[3]), sowie bei der Elektrolyse einer wässerigen, mit Kaliumacetat versetzten Lösung von Methylalkohol und der elektrolytischen Zersetzung von geschmolzenem Kaliumacetat. In größeren Mengen kann man es durch Zersetzen von Karbiden, z. B. Aluminiumkarbid, Berylliumkarbid etc. (s. S. 367), mit Wasser darstellen, z. B.:

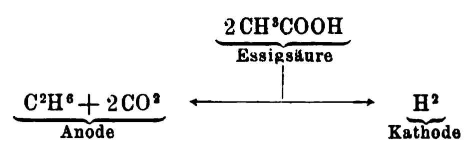
$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 4Al(OH)^3.$$

Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas vom spez. Gew. 0,559. Durch den Funken eines kräftigen Induktionsapparates zerfällt es teilweise in seine Elemente, wobei als Neben- bezw. sekundäres Produkt etwas Acetylen auftritt[4]).

Aethan, Aethylwasserstoff, Dimethyl, C^2H^6, entsteht bei der Elektrolyse der Essigsäure und ihrer Salze, welche in folgender Weise zerfallen[5]) (s. S. 571):

---

[1]) Natterer, Monatsh. d. Chem. **10**, p. 616.
[2]) Brodie, Ann. Chem. Pharm. **169**, p. 270.
[3]) Löb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 915 (1901).
[4]) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. **128**, p. 211.
[5]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 279.



Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, welches bei + 4° und 46 Atm. Druck verflüssigt wird.

Butan, C^4H^{10}, entsteht in untergeordneter Menge bei der Elektrolyse von Natriumpropionat in Wasser (neben Aethylen). In verdünnten Lösungen entstand es nicht.

Oktan, Diisobutyl, 2,5-Dimethylhexan, $C^8H^{18} = (CH^3)^2 . CH . CH^2 . CH^2 . CH(CH^3)^2$, wird bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kali erhalten[1]).

Es stellt eine bei 108,5° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,7135 bei 0° dar.

Diisoamyl, 2,7-Dimethyloktan, $C^{10}H^{22} = (CH^3)^2CH(CH^2)^4 . CH . (CH^3)^2$, entsteht durch Elektrolyse von kapronsaurem Alkali.

Flüssigkeit, die unter 751,9 mm Druck bei 159,5° siedet[2]).

Isobutylhexyl, 8-Methylnonan, $C^{10}H^{22} = (CH^3)^2 . CH(CH^2)^6 . CH^3$, wird bei der Elektrolyse eines Gemenges von isovalerian- und önanthsaurem Alkali gewonnen[3]).

Zwischen 150 bis 160° siedende Flüssigkeit.

Normaldodekan, $C^{12}H^{26} = CH^3 . (CH^2)^{10} . CH^3$, wird durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali gewonnen[4]).

Flüssigkeit vom Siedepunkte 201° und dem spez. Gew. 0,7738 bei 17°.

Ein **Dioktyl**, $C^{16}H^{34}$, wird bei der Elektrolyse von Pelargonsäure erhalten.

Aethylen, C^2H^4, soll nach einer alten Mitteilung von Ritchie[5]) bei der Zersetzung von Alkohol durch eine starke Batterie entstehen; doch ist diese Beobachtung später nicht mehr bestätigt worden. Es entsteht nach Jahn bei der Elektrolyse einer Lösung von propionsaurem Natrium; ebenso von bernsteinsaurem Natrium; sowie bei 250 bis 300° aus Aetherdampf durch Induktionsfunken. In größeren Mengen erhält man es durch Zersetzung gewisser Karbide, wie Cer-Uran-Karbid, mit Wasser (S. 368 u. 370).

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, welches bei — 1,1° und 42½ Atm. Druck flüssig und bei — 181° kristallinisch wird. Unter der Einwirkung des Induktionsfunkens wird es in erster Phase in Acetylen und Wasserstoff, in zweiter Phase in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt.

Propylen, C^3H^6, wird bei der Elektrolyse von Butter- und Isobuttersäure (s. d.) erhalten.

Isobutylen, C^4H^8, entsteht nach Kolbe bei der Elektrolyse von Kaliumvalerat.

---

1) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 261.
2) Brazier u. Goßleth, Ann. Chem. Pharm. **75**, p. 265.
3) Würtz, Jahresb. f. Chem. 1855, p. 575.
4) Schorlemmer, Ann. Chem. **161**, p. 277.
5) Journ. de chim. méd. Okt. 1835, p. 511.

Acetylen, $C^2H^2 = CH : CH$, entsteht direkt aus den Elementen, wenn man zwischen Kohlenspitzen, die durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht sind, Wasserstoff leitet[1]; ferner bei der Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Aethylen oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff[2]; bei der Elektrolyse von Fumar- und Maleïnsäure[3], beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch auf 250 bis 300° erhitzten Aetherdampf, durch flüssiges Benzol und Toluol, sowie endlich durch Zersetzen vieler Karbide durch Wasser (s. Karbide S. 367).

Bei dem Interesse, welches das Acetylen infolge seiner leichten Darstellbarkeit nach der letztangeführten Reaktion in neuester Zeit erregt hat, mögen seine Eigenschaften etwas ausführlicher besprochen werden[4].

Das Acetylen ist ein in reinem Zustande angenehm riechendes Gas vom spez. Gew. 0,91; es verflüssigt sich bei + 1° und 48 Atm., bei 10° und 63 Atm., bei 31° und 103 Atm. Das flüssige Acetylen hat das spez. Gew. 0,460 bei — 7°, 0,451 bei 0°; 0,420 bei 16,4°; 0,364 bei 35,8°. Beim Ausfließen des flüssigen Acetylens aus einer Röhre erstarrt es zum Teil zur brennbaren, schneeigen Masse. Das Gas brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme, so daß es zu Beleuchtungszwecken nur in besonders konstruierten Brennern verwendet werden kann. Es ist in Wasser löslich und zwar bei 18° in dem gleichen Volumen; absoluter Alkohol und Eisessig nehmen bei derselben Temperatur das sechsfache Volumen auf[5]; wenig löslich ist es in konzentrierter Kochsalzlösung.

Beim Erhitzen des Acetylens in Retorten, bis zum Weichwerden des Glases entstehen Benzol C^6H^6, Styrol C^8H^8, Naphtalin $C^{10}H^8$, und Reten $C^{18}H^{18}$.

Alkalische Permanganatlösung oxydiert das Acetylen zu Oxalsäure; verdünnte Chromsäurelösung zu Essigsäure.

Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Aethylen[6], während ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff in Berührung mit Platinschwamm Aethan bildet.

Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in seine Elemente, wobei außerdem eine Kondensation zu einem flüssigen und einem festen Polyacetylen eintritt. Das letztere ist hornartig und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich.

Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über.

Acetylen wird von konzentrierter Schwefelsäure sehr langsam absorbiert, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfosäure; bei der Destillation dieser Lösung mit Wasser entstehen Acetaldehyd und Krotonaldehyd.

Das Acetylen verbindet sich mit Metallen, so mit Kalium und Natrium beim Erhitzen derselben in Acetylen zu C^2HK und C^2HNa, die von Wasser heftig zersetzt werden. Leitet man Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, so fällt ein in Wasser unlöslicher Niederschlag von rotbrauner Farbe, $C^2H^2 . Cu^2O$[7], der in trockenem Zustande bei 120° heftig explodiert. Mit konzentrierter Salzsäure — aber nicht durch verdünnte Schwefelsäure — zerfällt das frisch bereitete, feuchte Acetylenkupfer in Acetylen und Kupferchlorür[8].

Auch beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung entsteht ein gelblicher, sehr explosiver Niederschlag, $C^2H^2 . Ag^2O$.

Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln, während im diffusen

---

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. **4**, 13, p. 143.
[2]) Berthelot, daselbst **3**, 67, p. 52.
[3]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 85.
[4]) Vergl. Felix B. Ahrens: Das Acetylen in der Technik. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge **4**. Stuttgart 1899.
[5]) Berthelot, Ann. chim. phys. **4**, **9**, p. 425.
[6]) Cf. Krüger, Elektrochem. Zeitschr. 1895.
[7]) Blochmann, Ann. Chem. **178**, p. 174.
[8]) Römer, Ann. Chem. Pharm. **233**, p. 183.

Tageslichte Verpuffung eintritt, welche Erscheinung auch durch eine kleine Leuchtgasflamme hervorgerufen wird und auf Verunreinigungen des Kohlenwasserstoffs zurückzuführen ist; ganz reines Acetylen vereinigt sich mit Chlor nur im direkten Sonnenlicht und zwar ganz ruhig.

Beim Einleiten von Acetylen in kalt gehaltenes Brom entsteht Acetylentetrabromid, $C^2H^2Br^4$; in der Wärme wird daneben Hexabromtetramethylen, $C^4H^2Br^6$, gebildet; fügt man zu einer absolut alkoholischen Lösung von Acetylen Brom, so entsteht zunächst Acetylendibromid, $C^2H^2Br^2$.

Ebenso erhält man das Dijodid, $C^2H^2J^2$ bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol.

Die Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich ebenfalls mit Acetylen. Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht bei 100° Bromäthylen; mit Jodwasserstoffsäure Jodäthylen, C^2H^3J, und dann Aethylidenjodid, $CH^3.CHJ^2$.

Bei der Zersetzung des Acetylenkupfers durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure wird auch etwas Aethylidenchlorid, $CH^3.CHCl^2$, gebildet.

Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelrotglühendes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin, C^4H^6 (Vinyläthylen?)[1].

Allylen, $C^3H^4 = CH^3.C : CH$, entsteht bei der Elektrolyse von ita-, citra-, mesakonsaurem Kalium; es ist ein dem Acetylen ähnliches Gas[2].

Von den Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe werden **Chloroform**, $CHCl^3$, Bromoform, $CHBr^3$, und Jodoform, CHJ^3, elektrolytisch dargestellt. Das Verfahren ist der chemischen Fabrik auf Aktien vormals E. Schering in Berlin patentiert[3]. Die Darstellung der genannten Halogenverbindungen geschieht durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Halogenalkali bezw. Halogenerdalkali und Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme.

Bromoform, $CHBr^3$, entsteht nach Paul Coughlin[4]) quantitativ im Sinne der Gleichung

$$6\,Br + (CH^3)^2CO + H^2O = CHBr^3 + CH^3CO^2H + 3\,HBr$$

bei Elektrolyse einer aus 75 ccm Wasser, 25 g Bromkalium und 10 ccm Aceton bestehenden Lösung bei 25° und 3,8 A. auf 1 qdm. Ersatz des Acetons durch Alkohol führte zu sehr unbefriedigenden Ergebnissen.

Für die kontinuierliche Darstellung von **Jodoform** stellten K. Elbs und A. Herz als am geeignetsten eine Anodenstromdichte von 1 A. auf 1 qdm und die Verwendung einer Mischung aus 5 Gewichtsteilen Soda, 10 Gewichtsteilen Jodkalium, 20 Raumteilen Alkohol und 100 Raumteilen Wasser bei 60° C. fest; allstündlich ist das gebildete Jodoform zu entfernen und die Lösung durch Zusatz von Soda, Jodkalium und Alkohol wieder auf den ursprünglichen Gehalt zu bringen. Die Ausbeute war schon in der dritten Ampère-Stunde = 97,3 bis 97% der Theorie. Bei Anwendung von Aceton bilden sich sehr viel Nebenprodukte, so daß die Jodoformbildung stark zurücktritt[5].

Die Reaktion verläuft so, daß sich zunächst unterjodige Säure bildet, die dann mit Alkohol zu CHJ^3 reagiert[6]. Chloroform und

---

[1] Berthelot, Ann. chim. phys. 4, 9, p. 466.

[2] Aarland, Journ. f. prakt. Chem. 2, 7, p. 142. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, p. 519.

[3] D.R.P. Nr. 29771 von 1884.

[4] Amer. chem. Journ. 27, p. 63 (1902).

[5] K. Elbs u. A. Herz, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 113; F. Förster u. Meves, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 268 u. J. prakt. Ch. 56, p. 353.

[6] Octave Dony-Hénault, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 534 u. 7, p. 57.

Bromoform auf demselben Wege elektrolytisch zu erhalten, ist unmöglich, weil die Zersetzungsspannung, bei der die unterbromige und unterchlorige Säuren entstehen, höher liegt als die, bei der die OH-Ionen entladen werden. Daher führt bei der Elektrolyse die Stromarbeit nur zu einer Oxydation des Alkohols, ohne daß es zur Bildung von unterbromiger oder unterchloriger Säure kommt, die ihrerseits erst mit Alkohol Bromoform bezw. Chloroform bilden würden[1]).

Howe Abbott stellte im Gegensatz zu obiger (S. 567) Angabe Jodoform mit gutem Erfolge aus Aceton her[2]). Er verwandte eine Lösung von 6 g Na^2CO^3, 10 g KJ, 100 ccm Wasser und 5,5 ccm Aceton; letzteres wurde in Intervallen — alle 10 Minuten 0,5 ccm — eingetragen. Die Stromdichte betrug 1,35 A./qdm, die Spannung 2,2 Volt, die Temperatur 75°. 1 Wattstunde lieferte 0,57 g Jodoform.

Das Chloroform, Trichlormethan, $CHCl^3$, ist eine bei 61,2° siedende, ätherisch riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,52637 bei 0° (bez. auf Wasser von 4°).

Das Bromoform, Tribrommethan, $CHBr^3$, siedet bei 51,2° und erstarrt bereits bei 2,5° kristallinisch; sein spez. Gew. ist 1,83413 bei 0° (Wasser von 4°); es ist dem Chloroform sehr ähnlich.

Das Jodoform, Trijodmethan, CHJ^3, bildet die bekannten gelben, stark riechenden Kristalle vom Schmelzpunkt 119°.

Nitromethan, Nitrokarbol, CH^3NO^2, geht bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholischer Schwefelsäure (Kathode: Nickel) bei D = 0,4 bis 0,75 A. pro qcm in β-Methylhydroxylamin CH^3NHOH bei 15 bis 20°, und Methylamin CH^3NH^2 bei 70 bis 75° [3]),

Nitroäthan, $CH^3.CH^2.NO^2$, unter denselben Bedingungen in β-Aethylhydroxylamin $C^2H^5.NH.OH$ und Aethylamin[3]),

n-Nitropropan, $CH^3.CH^2.CH^2.NO^2$, in β-Propylhydroxylamin $C^3H^7.NHOH$ über.

Methylalkohol, Holzgeist, $CH^4O = CH^3OH$, entsteht durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Natriumacetat bei Gegenwart von Natriumperchlorat, Natriumsulfat oder Kaliumkarbonat in sehr guter Ausbeute (bis 90%); in letzterem Falle kann der Prozeß kontinuierlich gestaltet werden, indem man für das verbrauchte Acetat die äquivalente Menge Essigsäure fortwährend zufließen läßt, oder indem man den Elektrolyten von Zeit zu Zeit mit der entsprechenden Menge Calciumacetat versetzt[4]). Elektrolysiert man eine Lösung, die in 500 ccm etwa 120 g Natriumacetat und 160 g Natriumperchlorat enthält, bei 20 bis 30° mit 20 bis 30 A./qdm Anodenstromdichte, so erhält man 60% der Theorie Formaldehyd + Methylalkohol im Verhältnis 2 : 1.

Unter dem Einfluß des Lichtbogens bezw. elektrisch glühender Metalldrähte entstehen nach W. Löb (l. c.) aus Methylalkohol Ameisensäure, Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd und verhältnismäßig wenig Methan.

Die Elektrolyse von Holzgeist in verdünnter Schwefelsäure führt zu Methylal $CH^2(OCH^3)^2$, Methylformiat, Methylacetat, Essigsäure, Methylschwefelsäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd[5]).

---

[1]) Octave Dony-Hénault, Zeitschr. f. Elektr. **6**, p. 534 u. **7**, p. 57.
[2]) The Journ. of Phys. Chem. **7**, p. 84 (1903).
[3]) P. Pierron, Bull. soc. chim. Paris III, **21**, p. 780.
[4]) Martin Moest, D.R.P. Nr. 138442 von 1903. Hofer und Moest, Ann. Chem. **323**, p. 284 ff.
[5]) Renard, Ann. chim. phys. V, **17**, p. 290.

Renard faßt die Bildung der Essigsäure als Wechselwirkung zwischen Alkohol und Kohlenoxyd auf im Sinne der Gleichung $CH^3OH + CO = CH^3.COOH$, während Jahn in seinem „Grundriß der Elektrochemie“ sie auf die Anwesenheit von Aethylalkohol zurückführt.

In 5 bis 10%iger Schwefelsäure bei 30° und $D_{100} = 3,75$ A. liefert[1]) eine 16%ige Holzgeistlösung mit blanker Platinanode über 80% Stromausbeute an Formaldehyd[1]).

Die Elektrolyse von wässerigem Holzgeiste unter Zusatz von Kaliumacetat lieferte Habermann Methan und methylkohlensaures Kalium neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Aethylalkohol, $C^2H^6O = CH^3.CH^2OH$, entsteht in geringer Menge bei der Elektrolyse eines Gemisches von glykolsaurem und essigsaurem Salz (s. unter Säuren); er ist unter den verschiedensten Umständen elektrolytisch behandelt worden (s. histor. Teil). Hervorzuheben sind folgende Resultate.

Säuert man Alkohol mit Schwefelsäure an, so entsteht unter der Einwirkung des Stromes Aldehyd[2]) neben Essigäther, Ameisenäther, Aethylschwefelsäure und dem Monoäthylate des Aethylidens; bei fortgesetzter Elektrolyse scheidet sich ein dem Aldehydharze ähnliches Harz aus[3]); ebenso entsteht aus Alkohol und Natriumäthylat Aldehyd. Nach Elbs und Brunner[1]) wird unter bei Methylalkohol angegebenen Bedingungen neben wenig Aldehyd Essigsäure gebildet. Ein Gemisch von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure liefert bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden Aldehyd, Essigsäure und Ameisenäther, sowie Ammoniak und Aminbasen[4]).

Gemische von Alkohol und Schwefeltrioxyd oder Nordhäuser Vitriolöl liefern schwefelhaltige, nach Knoblauch riechende Oele[5]).

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von rauchender Salzsäure mit Alkohol entstehen chlorhaltige, esterartige Verbindungen[5]).

In wässeriger Lösung unter Zusatz von Kaliumacetat zerfällt der Alkohol in Aethan, äthylkohlensaures Kalium, Essigäther und Kohlendioxyd.

Propylalkohol, $C^3H^8O = CH^3.CH^2.CH^2OH$ liefert unter den von Elbs und Brunner (l. c.) angegebenen (s. Methylalkohol) Bedingungen fast nur Propionsäure.

Isopropylalkohol, $C^3H^8O = CH^3.CH.OH.CH^3$, gibt nach demselben Verfahren neben Ameisensäure, Essigsäure etc. bis 70% Aceton, das nach E. Mercks, D.R.P. Nr. 113 719, vorteilhaft zu Isopropylalkohol elektrolytisch reduziert werden kann[6]).

Sekundärer Butylalkohol, $C^4H^{10}O = CH^3.CH(OH).CH^2.CH^3$, entsteht nach Elbs und Brand bei der Elektrolyse von Methyläthylketon.

Isoamylalkohol, Gährungsamylalkohol, $C^5H^{12}O = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2OH$, wird nach Elbs und Brunner wesentlich zu Isovaleriansäure oxydiert.

---

[1]) Elbs u. Brunner, Zeitschr. f. Elektr. **6**, p. 604 (1900).
[2]) Jaillard, Compt. rend. 58, p. 1203.
[3]) Habermann, Monatsh. f. Chem. **7**, p. 529.
[4]) D'Almeida u. Dehérain, Compt. rend. **51**, p. 214.
[5]) Lüdersdorff, Pogg. Ann. Phys. Chem. **19**, p. 77.
[6]) J. Tafel, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 288 (1902).

Methylschwefelsäure, $CH^4SO^4 = CH^3O.SO^2.OH$, wird nach Renard (l. c.) unter dem Einflusse des elektrischen Stromes so zersetzt, daß am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Kohlendioxyd. Kohlenoxyd, Ameisensäure und Trioxymethylen neben freier Schwefelsäure auftreten.

Aethylschwefelsäure, $C^2H^6SO^4 = C^2H^5O.SO^2.OH$, entsteht bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkohol in schwefelsaurer Lösung: sie liefert an der Anode bei der Elektrolyse Kohlendioxyd, Aldehyd und Schwefelsäure.

Aethylphosphorsäure, $C^2H^7PO^4 = C^2H^5O.PO(OH)^2$, wird bei der Einwirkung des elektrischen Stromes ebenfalls zerlegt und oxydiert, so daß an der positiven Elektrode Kohlendioxyd, Aldehyd und Phosphorsäure zur Abscheidung gelangen.

Aethylenglykol, 1,2-Dihydroxyäthan, $C^2H^4<^{OH}_{OH}$, eine süßschmeckende, bei 197° siedende Flüssigkeit, wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch den galvanischen Strom zerlegt, und zwar entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trioxymethylen[1]).

Glyzerin, 1,2,3-Trihydroxypropan, $C^3H^8O^3 = CH^2OH.CHOH.CH^2OH$, liefert, mit Schwefelsäure angesäuert, bei der Elektrolyse Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glyzerinsäure, Trioxymethylen, $C^3H^6O^3$, und polymeres Trioxymethylen, $(C^3H^6O^3)^2$ [2]); Bartoli und Papasogli konnten unter denselben Bedingungen Akrolein, Ameisensäure, Glyzerinsäure und Trioxymethylen feststellen[3]); ferner ist Akrylsäure und Propionsäure dabei aufgefunden worden[4]).

Ein Zusatz von Aceton vermindert die Leitungsfähigkeit ganz erheblich, während Antimonchlorür sie erhöht. In letzterem Falle entstehen Ameisensäure, Akrylsäure, Akroleïn, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und Dichlorpropionaldehyd.

Mannit, $C^6H^{14}O^6 = CH^2OH.(CH.OH)^4.CH^2OH$, zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bei der Elektrolyse in Ameisensäure, Oxalsäure, eine sirupförmige, unbeständige, zweibasische Säure. $C^6H^8O^8$, Trioxymethylen, $C^3H^6O^3$, und polymeres Trioxymethylen.

1,4-Butylenglykol, $C^4H^8O^2 = HO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.OH$, entsteht als Diamyläther bei der Elektrolyse von β-amyloxypropionsaurem Kalium.

Derselbe stellt ein Oel vom Siedepunkt 260 bis 61° unter 750 mm Druck und dem spez. Gew. von 0,849 bei 18° dar.

Aethyläther, Aethyloxyd, $C^4H^{10}O = (C^2H^5)^2O$. Die Elektrolyse des Aethers hat zu greifbaren Resultaten bisher nicht geführt. Aetherdampf von 250 bis 300° wird durch Induktionsfunken zerlegt, und zwar entstehen dabei Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Aethylen und Acetylen.

---

1) Renard, Ann. chim. phys. V, **17**, p. 313.
2) Renard, Ann. chim. phys. V, 17, p. 303.
3) Gazz. chim. ital. **13**, p. 287.
4) A. Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 107.

Säuren.

Ein beliebtes Feld der Tätigkeit auf dem Gebiete der organischen Chemie sind stets die Säuren gewesen, was nicht überraschend ist, da sie und ihre Salze zu der verhältnismäßig kleinen Gruppe der den elektrischen Strom leitenden organischen Verbindungen gehören.

Wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat in Wasser durch den elektrischen Strom zerlegt, so scheidet sich an der Anode ein wesentlich aus Kohlendioxyd und Aethan bestehendes Gasgemisch ab, während an der Kathode Kaliumhydroxyd und Wasserstoff als Zersetzungsprodukte auftreten[1]; dagegen geben verdünnte Lösungen unter sonst gleichen Umständen an der Anode Sauerstoff und Essigsäure. Der Unterschied zwischen beiden Fällen muß dem Einfluß sekundärer Reaktionen zugeschrieben werden[2][3]. Der primäre Vorgang ist stets die Ueberführung der Ionen nach den entsprechenden Polen, wo sie ihre Ladungen abgeben und dadurch in den Stand gesetzt werden, miteinander oder mit benachbarten Molekülen zu reagieren, denn für sich sind sie im allgemeinen nicht existenzfähig.

In einer Kaliumacetatlösung sind die Ionen K und CH^3COO; ersteres wandert nach der Kathode, letzteres nach der Anode; nachdem die Entladung vollzogen ist, greift das Kaliumatom sogleich das Lösungswasser an und bildet unter Wasserstoffentwicklung Kaliumhydroxyd; das Acetion kann aber je nach den Umständen entweder auf das Lösungswasser oder auch auf ein zweites Acetion einwirken; ist die Lösung verdünnt, so wird die Reaktion wahrscheinlich im ersten Sinne verlaufen:

$$CH^3COO + HOH = CH^3COOH + OH$$

resp.

$$2\,CH^3COO + H^2O = 2\,CH^3COOH + O.$$

In konzentrierter Lösung aber werden die Bedingungen günstiger für den zweiten Fall liegen, und zwar kann die Reaktion nach zwei Richtungen statthaben:

$$\text{I. } 2\,CH^3COO = CH^3.CH^3 + 2\,CO^2$$
$$\text{II. } 2\,CH^3COO = CH^3COOCH^3 + CO^2.$$

Tatsächlich treten beide Reaktionen auf, die nach II. allerdings in ganz untergeordnetem Maße[4].

Bei anderen Säuren tritt indessen gerade diese Umsetzung in den Vordergrund, wie beim Kaliumvalerianat[5], welches erhebliche Mengen von Butylvalerianat liefert — ja sie kann allein zur Geltung kommen, wie es bei der Elektrolyse eines Formiates beobachtet worden ist, welches sich im Sinne der folgenden Gleichung umsetzte[6]:

$$2\,H.COO = HCOOH + CO^2.$$

---

[1] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 257.
[2] Bourgoin, Compt. rend. **65**, p. 892 u. 1144; **67**, p. 94.
[3] Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 79.
[4] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 285.
[5] Daselbst p. 267.
[6] Jahn, Wiedem. Ann. Phys. Chem. **37**, p. 408.

Bei höheren Fettsäuren kann die Reaktion noch in einer anderen Richtung verlaufen und zur Bildung von ungesättigten Produkten führen, z. B.

$$\text{III. } 2C^2H^5.COO = C^2H^4 + CO^2 + C^2H^5.COOH.$$

Welche von diesen dreien zur Hauptreaktion wird, hängt von der relativen Stabilität der entstehenden Zersetzungsprodukte ab. Der interessanteste Vorgang ist jedenfalls der, bei welchem zwei Alkylreste sich zum Kohlenwasserstoffe vereinigen, so daß man auf diese Weise längere Kohlenstoffketten synthetisch aufbauen kann.

Ganz ähnlich wie die Salze der einbasischen Säuren verhalten sich auch die Salze von zweibasischen Estersäuren, z. B. $H^2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOR}{<COOK}$, weil die Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist[1]). Man beobachtet das Eintreten folgender Reaktion

$$2C^2H^5COO.R''.COO = C^2H^5OOC.R''.R''.COOC^2H^5 + 2CO^2,$$

wo R″ einen zweiwertigen Rest bedeutet; man gelangt so von der Malonsäure zur Bernsteinsäure; von dieser zur Adipinsäure; von dieser zur Sebacinsäure; von dieser zu einer neuen Säure; von der Glutarsäure zur Korksäure u. s. f.

Stets sind die durch solche Synthese hergestellten Säuren, abgesehen von stereochemischen Verhältnissen, symmetrisch, da bei jeder Stufe der mittelständige Kohlenwasserstoffrest einfach verdoppelt wird[2]).

Dasselbe Verhalten zeigen die entsprechenden Verbindungen der gesättigten sekundären und tertiären Säuren, wodurch man zur Synthese von symmetrischen, alkylsubstituierten Säuren der Bernsteinsäurereihe gelangt[3]).

Anders zeigt sich der Reaktionsverlauf bei den Oxysäuren; hier führt derselbe nicht, wie nach Analogie zu erwarten gewesen, zu symmetrischen Glykolen — mit Ausnahme der Mandelsäure, die eine geringe Menge des erwarteten Produkts geliefert hat —, sondern das Säurerestion fällt der Oxydation auch dann anheim, wenn der Elektrolyt sehr konzentriert gehalten wird[4]).

Allerdings wechselt die oxydierende Wirkung je nach der Konzentration der Lösung. Bei der Elektrolyse der Glykolsäure wird beispielsweise in konzentrierten Lösungen das Restion H^2COH fast vollständig zu Formaldehyd oxydiert und nur nebenbei entstehen auch Ameisensäure und Kohlendioxyd; bei steigender Verdünnung nimmt indessen die Menge des Formaldehyds ab, und es tritt Kohlenoxyd dafür auf, bis sich schließlich ein Verhältnis $CO^2 : CO = 1 : 1$ ergibt, so daß demnach der Säurerest — $COO.CH^2OH$ nach Abspaltung von CO^2 durch Oxydation vollständig in CO übergeht. Selbst die Einführung von Methoxyl an Stelle des Hydroxyls ändert nichts an der leichten Oxydierbarkeit des abgespaltenen elektrolytischen Restes, wie die Elektrolyse von Methylglykolsäure zeigt.

---

[1]) Guthrie, Ann. Chem. Pharm. **99**, p. 65.
[2]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 108.
[3]) Dieselben, daselbst **274**, p. 41.
[4]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 460; J. W. Walker, Journ. chem. Soc. **45**, p. 1278 (1896).

Die α-Oxysäuren gehen ganz allgemein in konzentrierter Lösung gewöhnlich in Aldehyde oder Ketone über, bei stärkerer Verdünnung dagegen tritt weiterer Zerfall des Moleküls bis zu Kohlenoxyd ein.

Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor, indem die zwischenliegende Gruppe — CHOH — entweder zu Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd oxydiert wird.

Trotzdem die Oxysäuren zur Synthese sich als ungeeignet erwiesen haben, versuchten Miller und Hofer Gemische von Oxysäuren und gewöhnlichen fettsauren Salzen zu elektrolysieren, in der Hoffnung, daß sich die elektrolytischen Reste doch miteinander vereinigen möchten. So mußte z. B. bei der Elektrolyse von glykolsaurem und essigsaurem Kalium Aethylalkohol entstehen im Sinne der folgenden Gleichung

$$<\begin{matrix} CH^3 . COOK \\ CH^2 . OH . COOK \end{matrix} = 2K + 2CO^2 + CH^3.CH^2OH.$$

Um die Oxydation der Glykolsäure möglichst aufzuhalten, wurde das glykolsaure Salz an den negativen, das Acetat an den positiven Pol gebracht. Die Reaktion gelang so tatsächlich, doch waren die Mengen des gebildeten Alkohols nur unbedeutend[1]).

Noch nicht genügend durchforscht sind die β-Hydroxysäuren, welche bei der Elektrolyse meist unerquickliche Harze nebst Gasen — Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe — lieferten. Die Elektrolyse der Hydrakrylsäure gab fast nur Kohlendioxyd und Kohlenoxyd; β-Oxybuttersäure lieferte daneben ungesättigte Kohlenwasserstoffe, etwas Krotonaldehyd, und Phenyl-β-Milchsäure viel Benzaldehyd u. s. w.

Miller und Hofer[1]) haben eine Reihe Synthesen von Fettsäuren bezw. Fettsäureestern dadurch ausgeführt, daß sie Gemische von Salzen der Fettsäuren und der Monoester von Dikarbonsäuren zur Elektrolyse brachten. Es erschien von vornherein selbstverständlich, die Pole durch Diaphragmen zu trennen, um die verseifende Einwirkung des an der Kathode auftretenden Alkalis auf den sich bildenden Ester zu verhindern. Dagegen mußte erst eine Reihe von Versuchen die Entscheidung bringen, welche Anordnung der Elektrolyte die beste sei. Hierbei stellte es sich heraus, daß an den positiven Pol ein Gemisch der Salze der Fettsäuren und der Dikarbonsäuremonoester gebracht werden muß, wenn die günstigsten Ausbeuten an dem gewünschten Monokarbonsäureester erhalten werden sollen. An den negativen Pol das Estersalz zu bringen, verbot sich eigentlich schon wegen der verseifenden Wirkung des dort in großen Mengen sich bildenden Aetzalkalis, so daß an diesen Pol die Lösung des fettsauren Salzes gebracht wurde. In der Folge zeigte sich jedoch, daß sich hier das fettsaure Salz mit größtem Vorteile durch Kaliumkarbonat ersetzen ließ, so daß man nur Kohlendioxyd einzuleiten brauchte.

So wurde durch Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat, welches sich an der Anode befand, während Kaliumkarbonat die Kathode umgab, Buttersäureester bis zu 69% der Theorie gewonnen. Bei der Anwendung von propionsaurem, buttersaurem und isobuttersaurem Kalium mit Kaliumäthylsuccinat entstanden

---

[1]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem Ges. 28, p. 2427.

in derselben Weise die Ester der Valeriansäure, Kapronsäure und Isobutylessigsäure. Anderseits wurden statt des Bernsteinsäuremonoäthylesters der Malonsäuremonoäthylester genommen; so lieferte denn Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester; Kaliumäthylmalonat und propionsaures Kalium Buttersäureester; Kaliumäthylmalonat und buttersaures Kalium Valeriansäureester.

Endlich wurde versucht, auch anorganische Elemente und Reste wie Halogene, die Nitrogruppe etc. mit organischen Resten zu vereinigen. Aus Jodkalium und Kaliumpropionat konnte bei der Elektrolyse Jodäthyl entstehen:

$$\begin{array}{r|l} CH^3.CH^2. & COOK \\ J. & K \end{array} = 2K + CO^2 + CH^3.CH^2.J;$$

und in derselben Weise aus propionsaurem und salpetrigsaurem Natrium Nitroäthan. Die Reaktionen traten in der Tat ein, doch entstanden die Produkte nur in sehr geringer Menge.

Elektrolysiert man ein Gemenge eines organischen mit einem unorganischen Salz in wässeriger Lösung, so erhält man, wenn die verwendete Karbonsäure die Zusammensetzung $C^nH^{2n+1}COOH$ hat, als Hauptprodukt den Alkohol $C^nH^{2n+1}OH$; es findet also eine direkte Vereinigung des elektrolytischen Restes mit OH-Ionen statt. Unter Umständen geht der Alkohol in Aldehyd bezw. Keton über, so daß diese als Endprodukte gewonnen werden können. Als Elektrodenmaterial ist Platin am geeignetsten; ein Diaphragma ist unnötig. Die Ausbeute ist bei den niederen Fettsäuren gut, sie erreicht z. B. bei der Darstellung von Methylalkohol aus Natriumacetat bei Gegenwart von Natriumperchlorat, Natriumsulfat oder Kaliumkarbonat bis 90%; mit wachsenden Seitenketten verschlechtert sich die Ausbeute. Die Konzentration der zu elektrolysierenden Lösung, die Temperatur, Stromdichte etc. richtet sich nach der Natur der resp. Säure[1]).

Ungesättigte Säuren gehen bei der elektrolytischen Reduktion in gesättigte über, z. B. wird aus Akonitsäure Trikarballylsäure u. s. w.[2])

An dieser Stelle mag der Apparat beschrieben werden, dessen sich v. Miller und Hofer (l. c.) zu ihren Säureelektrolysen bedient haben (Fig. 291).

Der Apparat hat zwei Elektrodenräume aus Glas, welche mit Zu- und Abflußrohr für den Elektrolyten, der in kontinuierlichem Strome durchgeführt wird, und einem Ableitungsrohre für die entwickelten Gase versehen sind. Beide Hälften werden vermittels einer festgekitteten Fassung unter Zwischenlegung von Pergamentpapier oder sonst einer porösen Scheidewand durch Zusammenschrauben befestigt. Die Elektroden bestehen aus spiralig aufgerolltem Platindraht von 0,8 mm Stärke, oder auch aus kleinen Platinblechen, die an einem längeren Platindrahte befestigt sind. Diese Zuleitungsdrähte gehen durch die Gasableitungsröhre und werden für den Fall, daß die Gase gesammelt werden sollen, noch durch ein angefügtes T-Rohr geführt; die Dichtung wird mit Kautschukstöpseln bewerkstelligt.

Tritt bei der Elektrolyse bedeutende Erwärmung auf, so kann der Apparat in ein Gefäß mit fließendem Wasser eingehängt werden.

Die zu elektrolysierende Flüssigkeit befindet sich in einem Kugelhahntrichter, dessen Rohr mit dem unten mündenden Zuflußrohr einer Abteilung des Apparates durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Die Flüssigkeit wird also kontinuierlich an die betreffende Elektrode geführt und muß den Apparat von unten nach oben durchströmen. Sie fließt durch das Abflußrohr, an welchem eine Glasröhre mit

---

[1]) Martin Moest, D.R.P. Nr. 138442 von 1901 und Hofer und Moest. l. c.
[2]) C. Marie, Compt. rend. 136, p. 1331 (1903).

Kautschukschlauch und Schraubenquetschhahn zur Stromregulierung befestigt ist, in ein untergestelltes Gefäß.

Zur Aufnahme der Gase dient ein Sammelgefäß aus einem Pulverglase, welches mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen ist. In der einen Durchbohrung befindet sich ein T-Rohr, dessen Verbindung mit dem Elektrolysiergefäße aus der Figur ersichtlich ist.

In der zweiten Durchbohrung steckt eine weite Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht; in derselben läßt sich, durch ein Stück Kautschukschlauch abgedichtet, eine oben umgebogene Röhre auf und ab ziehen. Diese Vorrichtung hat den Zweck, dem Drucke der Flüssigkeit im Kugelhahntrichter einen gleich großen Wasserdruck in der Niveauröhre entgegenzusetzen. Das Wasser im Gassammler wird durch das Gas allmählich verdrängt und nimmt seinen Ausfluß durch die erwähnte Niveauröhre. Aus dem Gassammler läßt sich das Gas für die Vornahme einer Gasanalyse leicht in eine Hempelsche Bürette überführen, indem man deren Kapillarrohr an den vertikalen Arm des T-Rohres anschließt und durch die Niveauröhre aus einem höher liegenden Reservoir Wasser eintreten läßt; der Strom wird hierbei ausgeschaltet, und die Verbindung des Gassammlers mit dem Zersetzungsapparate durch einen Quetschhahn abgesperrt.

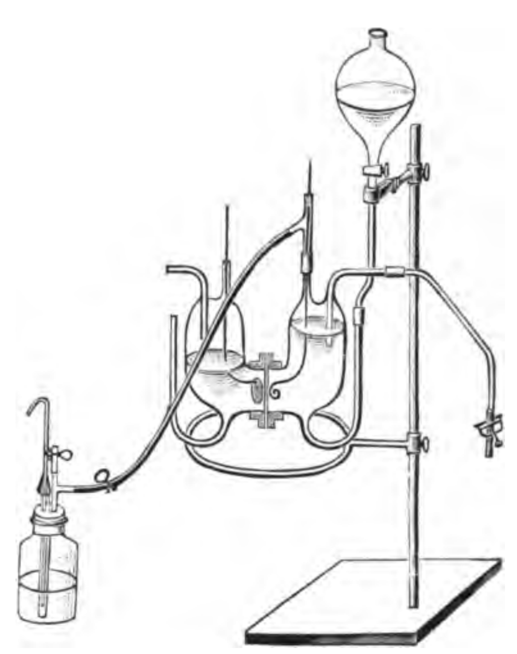


Fig. 291. Elektrolysierapparat nach Hofer.

Der Apparat wird folgendermaßen verwendet: Soll die elektrolytische Zersetzung z. B. nur an einem Pole studiert werden, so wird der Elektrolyt in den Hahntrichter gegeben, die Niveauröhre des Gassammlers in die Höhe geschoben, und der betreffende Elektrodenraum des Apparates bei geöffnetem Abflußrohre gefüllt, bis aus diesem die Flüssigkeit auszulaufen beginnt. Der die andere Elektrode enthaltende Raum wird durch einen kleinen Trichter ebenfalls mit einem Teile der Elektrolysenflüssigkeit gefüllt; nun leitet man den Strom ein und reguliert am Quetschhahne den Ausfluß des Elektrolyten so, das derselbe tropfenweise erfolgt. Das Niveaurohr wird entsprechend der entwickelten Gasmenge und dem Sinken des Spiegels im Hahntrichter herabgeschoben, damit einerseits kein Uebertreten von Flüssigkeit in das Gasableitungsrohr, anderseits kein Auftreten von Gas durch das Abflußrohr stattfindet. Die ablaufende Flüssigkeit wird dann nach Bedarf mehrere Male durch den Apparat geschickt.

Die Spannung variierte bei den verschiedenen Versuchen je nach der Konzentration; die Stromstärke betrug 1 A.; als Anode diente ein in wenigen Windungen spiralig gewundener 0,8 mm starker Platindraht, so daß eine hohe Stromdichte erzielt wurde.

Bunge[1]) hat die von Kolbe, Kekulé und Lassar-Cohn bereits studierten Zersetzungen von halogensubstituierten Säuren in der Weise wiederholt, daß er den an der Kathode entwickelten Wasserstoff durch Quecksilberoxyd oxydierte. Er verwandte dazu ein durch Pergamentpapier in zwei Abteilungen geteiltes Gefäß und brachte

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1892, 1, p. 690.

dann in den Anodenraum den Elektrolyten, in die Kathodenabteilung Quecksilberoxyd und Natriumbikarbonatlösung. Wässerige Lösungen von monochlor- und trichloressigsaurem Kalium entwickelten in alkalischer Lösung nur Kohlendioxyd, in saurer Lösung auch Chlor; ebenso verhielten sich die Lösungen von o-chlorbenzoësaurem und m-nitrobenzoësaurem Kalium, nur daß hier noch Sauerstoff erhalten wurde.

Ameisensäure, Methansäure, $H^2CO^2 = HCOOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches Kohlendioxyd geleitet wird[1], sowie von Methyl- und Aethylschwefelsäure, Aethylenglykol, Glyzerin, Mannit (cf. o.) und verschiedenen α-Oxykarbonsäuren (s. u.). Bringt man eine konzentrierte Oxalsäurelösung statt der Salpetersäure in ein Grove-Element, so entsteht ohne Kohlensäureentwicklung Ameisensäure[2]). Ameisensäure entsteht auch durch elektrische Funken in Atmosphären von Sauerstoff und Alkohol; von Wasserstoff und Kohlendioxyd; von Methan und Kohlendioxyd[3], von Methylalkohol[4]. Ferner mit 96 bis 98,7% Stromausbeute, wenn von Acetylen durchströmte Kalilauge mit einem Strom von 1,35 Volt elektrolysiert wird[5]. — Wird eine verdünnte Lösung von Ameisensäure elektrolysiert, so scheidet sich am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff und Kohlendioxyd ab[6]. Zahn erhielt bei der Elektrolyse von ameisensaurem Natrium in konzentrierter wässeriger Lösung nur Wasserstoff an der Kathode und Kohlendioxyd an der Anode; der Sauerstoff wurde vollständig zur Verbrennung der Ameisensäure verbraucht (s. o.).

Essigsäure, Aethansäure, $C^2H^4O^2 = CH^3.COOH$, bildet sich bei der Elektrolyse von Alkohol (s. d.) oder eines Gemisches von Alkohol und Salpetersäure[7], von Aethylschwefelsäure, sowie von Glyzerin (s. d.) und beim Durchschlagen eines Funkens durch ein Gemisch von Alkoholdampf und Sauerstoff.

Wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat in Wasser der Elektrolyse unterworfen, so entweicht am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Kohlendioxyd und Aethan, daneben entstehen sekundär kleine Mengen von Methyläther und Methylacetat[8]; Bourgoin (l. c.) stellte auch Kohlenoxyd fest.

Bei der Elektrolyse nahezu gesättigter Lösungen von Natriumacetat bei 0° unter Anwendung geringer Stromdichten erzielte Jahn ein vollkommen sauerstofffreies Gas, welches nach der Entfernung von Kohlendioxyd nur Wasserstoff und Aethan enthielt.

Die elektrolytische Zersetzung einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absolutem Alkohol erfolgt nach der Gleichung

$$2C^2H^3O^2K + 2C^2H^5OH = (C^2H^5)KCO^3 + 2C^2H^6 + H^2$$ [9].

---

1) Klobukow, Journ. f. prakt. Ch. **2**, 34, p. 126.
2) Roger, Zeitschr. f. Ch. 1870, p. 318. — Compt. rend. **69**, p. 1374.
3) Wilde, Bull. Soc. chim. II, **5**, p. 267.
4) W. Löb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 915 (1901).
5) Alfred Coehn, Zeitschr. f. Elektr. **7**, p. 687 (1901).
6) Bourgoin, Compt. rend. **65**, p. 892. — Bull. soc. chim. Nouv. sér. **9**, p. 34. 301, 427; **10**, p. 3, 206. — Compt. rend. **65**, p. 1144, u. **67**, p. 94. — J. Petersen. Chem. Zentr. 1897, II, p. 518.
7) D'Almeida u. Dehérain, Compt. rend. **51**, p. 214.
8) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 279; J. Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, p. 99 (1900).
9) Habermann, Monatsh. f. Ch. **7**, p. 451.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat treten am positiven Pole Kohlendioxyd, am negativen Methan, Wasserstoff und Kohle auf[1]).

Den Verlauf der Elektrolyse sehr verdünnter Kaliumacetatlösungen hat Murray[2]) studiert.

Eisessig wird durch starke Ströme zersetzt; es scheiden sich an der Anode große Mengen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ab, während sich an der Kathode eine amorphe, verästelte Kohlenmasse absetzt[3]). Im Lichtbogen wird Eisessig nach W. Loeb (l. c.) zersetzt in 35% CO, 26% H, 15 bis 5% CO^2, 12% gesättigte und 7% ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Bourgoin, welcher verdünnte Essigsäure elektrolysierte (l. c.), beobachtete an der Anode das Auftreten von Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, sowie Spuren von Kohlenwasserstoffen.

Propionsäure, Propansäure, $C^3H^6O^2 = C^2H^5COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Glyzerin. — Elektrolysiert man eine konzentrierte wässerige Lösung von propionsaurem Natrium mit Strömen niedriger Dichte, so entstehen Wasserstoff, Aethylen, Kohlendioxyd und in untergeordneten Mengen Butan, welches bei der Elektrolyse verdünnterer Lösungen gänzlich verschwindet[4]), aber mit der Stromdichte ansteigt (Petersen)[7]).

Eine ähnliche Beobachtung machte Bunge[5]).

Propionsäureäthylester, $C^5H^{10}O^2 = C^3H^5O^2(C^2H^5)$[6]), entsteht in oben näher geschilderter Weise nach Miller und Hofer bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat in wässeriger Lösung unter Anwendung von Strömen von 1,7 bis 1,9 A. und 21 Volt. —

Der Ester ist flüssig, siedet bei 98° und hat bei 0° das spez. Gew. 0,9139.

n-Buttersäure, Butansäure, $C^4H^8O^2 = CH^3 . CH^2 . CH^2 . CO^2H$, liefert, als Kaliumsalz in wässeriger, angesäuerter Lösung elektrolysiert, Propylen[7]) (Bunge), Isopropylalkohol, Isopropylbutyrat, Hexan, Propylbutyrat (?) und Wasserstoff[7]) (Petersen).

Buttersäureäthylester, $C^6H^{12}O^2 = C^4H^7O^2 . C^2H^5$[6]), entsteht bei der Elektrolyse von Mischungen von Kaliumäthylmalonat und Kaliumpropionat bezw. von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat in wässeriger Lösung. Die Stromstärke betrage 2 bis 2,5 A., die Spannung 11 bis 12 Volt. —

Der Ester ist flüssig; er siedet bei 119,9° und hat bei 18° das spez. Gew. 0,8978.

Isobuttersäure, Methylpropansäure, $C^4H^8O^2 = (CH^3)^2 . CH . CO^2H$, liefert, wenn ihr Kaliumsalz in wässeriger, angesäuerter Lösung der Elektrolyse unterworfen wird[7]), an der Anode nach Petersen[7])

---

[1]) Lassar, Ann. Chem. **251**, p. 358.
[2]) Murray, Proc. chem. Soc. 1891, p. 134.
[3]) Tichanowitz, Bull. de St. Pétersbourg **4**, p. 80. — Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
[4]) Jahn, Pogg. Ann. Phys. Chem. **2**, 37, p. 430.
[5]) Journ. d. russ. chem. Ges. **21**, p. 551.
[6]) Miller und Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2427.
[7]) Bunge, Journ. d. russ. chem. Ges. **21**, p. 551; Julius Petersen, Zeitschr. f. phys Ch. **33**, p. 99 u. 295 (1900).

Propylen, Isopropylisobutyrat, Isopropylalkohol und wenig Diisopropyl. Die Elektrolyse von Natriumisobutyrat und Perchlorat in Wasser führt zu Aceton (Möst l. c.).

n-Valeriansäure, Pentansäure, $C^5H^{10}O^2 = CH^3(CH^2)^3CO^2H$, entsteht bei der Behandlung von Phenol mit Wechselströmen[3]; die angesäuerte Lösung des Kaliumsalzes liefert anodisch n-Oktan, Butylvalerianat, wenig Butylalkohol, Butylaldehyd und Butylen[1] (Petersen).

Valeriansäureäthylester, $C^7H^{14}O^2 = C^5H^9O^2 . C^2H^5$[2], wird durch Elektrolyse einer Mischung von Kaliumäthylmalonat und Kaliumbutyrat sowie von Natriumpropionat und Kaliumäthylsuccinat in wässeriger Lösung mit Strömen von 2,6 bezw. 1,8 A. und 13 bezw. 11 Volt gewonnen.

Der Ester ist flüssig; siedet unter 736,5 mm Druck bei 144,6° und hat bei 0° das spez. Gew. 0,894.

Isovaleriansäure, Isopropylessigsäure, 3-Methylbutansäure, $C^5H^{10}O^2 = (CH^3)^2 . CH . CH^2 . CO^2H$, wird, wenn man ihr Kaliumsalz in konzentrierter wässeriger Lösung der Einwirkung des Stromes unterwirft, in Wasserstoff, Kohlendioxyd, Diisobutyl, Isobutylen und etwas Isobutylisovalerianat (?) zersetzt[4]; in angesäuerter Lösung fand Petersen[1]) Diisobutyl, den Isovaleriansäureester des Trimethylkarbinols, etwas Isobutyraldehyd, Isobutylen und β-Butylen.

Trimethylessigsäure, Dimethylpropansäure, $C^5H^{10}O^2 = (CH^3)^3 . C . CO^2H$ liefert[1] nach Petersen anodisch bei der Elektrolyse des angesäuerten Kaliumsalzes Paraffine (Hexamethyläthan und Isomere?), Trimethylkarbinol, Isobutylen, β-Butylen (?).

n-Kapronsäure, Hexansäure, $C^6H^{12}O^2 = CH^3(CH^2)^4 . CO^2H$, wird nach Drechsel bei der Elektrolyse mit Wechselströmen in eine Reihe von ein- und zweibasischen Säuren verwandelt; es fanden sich außer bedeutenden Mengen regenerierter Kapronsäure noch Oxykapronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure[3]. Die Elektrolyse des angesäuerten Kaliumsalzes[1] lieferte sehr viel n-Dekan und wenig Amylkapronat, Amylalkohol und Amylen.

Kapronsäureäthylester, $C^8H^{16}O^2 = C^6H^{11}O^2 . C^2H^5$[2], entsteht bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung einer Mischung von Kaliumäthylsuccinat und Kaliumbutyrat mit Strömen von 1,85 A. und 13 Volt.

Der Ester ist flüssig, siedet unter 738 mm Druck bei 166,9 bis 167,3° und hat bei 0° das spez. Gew. 0,8898.

Isobutylessigsäureäthylester, $C^8H^{16}O^2 = (CH^3)^2 . CH . CH^2 . CH^2 . COOC^2H^5$[2], wird durch Elektrolyse einer Mischung von Kaliumäthylsuccinat und Kaliumisobutyrat mit Strömen von 1,7 bis 2,7 A. und 10 bis 15 Volt gewonnen.

Der Ester ist flüssig, siedet unter 737 mm Druck bei 160,4° und hat das spez. Gew. 0,887 bei 0°.

n-Heptylsäure, Oenanthsäure, Heptansäure, $C^7H^{14}O^2 = CH^3$

---

[1] Bunge, Journ. d. russ. chem. Ges. **21**, p. 551; Julius Petersen, Zeitschr. f. phys. Ch. **33**, p. 99 u. 295 (1900).

[2] v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2427.

[3] Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. **29**, p. 229.

[4] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 259; cf. Tichanowitz l. c.

$(CH^2)^5CO^2H$, wird nach Brasier und Gossleth (l. c.) durch den elektrischen Strom unter Bildung von Dihexyl zerlegt (s. o.).

Pelargonsäure, Nonylsäure, Nonansäure, $C^9H^{18}O^2 = CH^3(CH^2)^7CO^2H$, liefert in derselben Weise Dioktyl (s. o.).

Monochloressigsäure, $C^2H^3ClO^2 = CH^2Cl.COOH$, wird durch den elektrischen Strom an der Anode zerlegt, und zwar entsteht in alkalischer Lösung nur Kohlendioxyd, während in saurer Lösung außerdem Chlor auftritt[1]).

Trichloressigsäure, $C^2HCl^3O^2 = CCl^3COOH$ [1]), zerfällt wie die vorige Säure; bei der Elektrolyse ihrer gemischten Natrium- und Zinksalze in konzentrierter Lösung entsteht Trichloressigsäuretrichlormethylester $CCl^3.CO^2.CCl^3$ [2]).

Cyanessigsäure, $C^3NH^3O^2 = CH^2.CN.COOH$, entwickelt bei der Elektrolyse am positiven Pole viel Kohlendioxyd; die stark saure Anodenraumflüssigkeit gibt an Aether Aethylencyanür, $C^2H^4(CN)^2$, ab[3]).

α-Dichlorpropionsäure, $C^3H^4Cl^2O^2 = CH^3.CCl^2.CO^2H$. Das Natriumsalz liefert nach Tröger und Ewers[2]) in wässeriger Lösung bei guter Kühlung neben H^2 an der Kathode, an der Anode ein Gemisch von CO^2, O und α-Dichloräthyl-α-Dichlorpropionsäureester (?) $CH^3.CCl^2.CO^2.CCl^2.CH^3$.

β-Jodpropionsäure, $C^3H^5O^2J = JCH^2.CH^2.CO^2H$, entsteht bei Elektrolyse von Propionsäure und Jodkalium in Wasser.

Akrylsäure, Propensäure, $C^3H^4O^2 = CH^2:CH.COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Glyzerin im vierfachen Gewichte Wasser durch einen Strom von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 A. auf 56 qcm Gesamtelektrodenoberfläche, bei einer Stromdauer von 20 Minuten, wobei eine Temperaturerhöhung auf 75° beobachtet wurde[4]); sowie bei der Elektrolyse von Itakonsäure (s. d.), Citra- und Mesakonsäure.

Methylakrylsäure, Methylpropensäure, $C^4H^6O^2 = CH^2:C(CH^3)CO^2H$, wird bei der Elektrolyse von Aethylkaliumdimethylmalonat erhalten[5]).

Glykolsäure, Aethanolsäure, $C^2H^4O^3 = OH.CH^2.COOH$, entsteht aus Oxalsäure an der Kathode; sie lieferte bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes in konzentrierter Lösung (30 g Salz in 38 ccm Wasser) 90,4 bis 81,3% Kohlendioxyd, 1,0 bis 3,7% Sauerstoff und 5,6 bis 13,2% Kohlenoxyd, dazu im Anodenraume viel Formaldehyd und etwas Ameisensäure. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichungen angedeutet[6]) (cf. o.).

$$1.\ 2CH^2OH -+ O = 2H^2C:O + H^2O$$
$$2.\ 2CH^2OH -+ 5O = 2CO^2 + 3H^2O$$
$$3.\ 2CH^2OH -+ 3O = 2CO + 3H^2O.$$

Methylglykolsäure, Methoxylessigsäure, Methanoxyäthanolsäure, $C^3H^6O^3 = CH^3O.CH^2.CO^2H$, gibt bei der Elektrolyse des

[1]) Bunge, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1892, 1, p. 690.
[2]) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 47, p. 104; Elbs u. Kratz, daselbst 55, p. 502; Tröger u. Ewers, daselbst 58, p. 121.
[3]) Moore, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, p. 519.
[4]) Voigt, Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, p. 108.
[5]) Brown u. Walker, Ann. Chem. 274, p. 56.
[6]) J. Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 467.

Natriumsalzes (45 g Salz in 30 g Wasser) Kohlendioxyd, Formaldehyd, Ameisensäure und etwas Methylal[1]).

α-Oxypropionsäure, Propanolsäure, gewöhnliche, inaktive, Aethylidenmilchsäure, $C^3H^6O^3 = CH^3CH(OH)COOH$, gibt bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine konzentrierte wässerige Lösung ihres Kaliumsalzes Kohlendioxyd, Acetaldehyd und etwas Ameisensäure[2])[3]); befand sich im Anodenraume etwas freies Alkali, so trat an Stelle von Acetaldehyd Aldol und Krotonaldehyd auf[2]).

β-Oxypropionsäure, Hydrakrylsäure, 3-Propanolsäure, $C^3H^6O^3 = OH.CH^2.CH^2.CO^2H$, entsteht durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Natriumsuccinat und Natriumperchlorat)[4]. Die Lösung des Natriumsalzes wird elektrolytisch zersetzt, es entstehen CO, CO^2, HCOOH etc.[2]).

β-Amyloxypropionsäure, $C^8H^{16}O^3 = CH^2(OC^5H^{11}).CH^2CO^2H$, geht bei der Elektrolyse der Lösung ihres Kaliumsalzes der Hauptsache nach in den Amyläther des Butylenglykols $C^5H^{11}O.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.OC^5H^{11}$ über. Daneben entstehen etwas Amylalkohol und aldehydartige Verbindungen[5]).

Fleischmilchsäure, Paramilchsäure, Rechtsmilchsäure, $C^3H^6O^3$, eine neutrale Lösung des Natriumsalzes in Wasser (1 : 1), wird bei der elektrolytischen Behandlung zu Kohlendioxyd und Acetaldehyd zersetzt; bei Anwesenheit von etwas freiem Alkali entstehen Aldol und Krotonaldehyd[2]).

α-Oxybuttersäure, 2-Butanolsäure, $C^4H^8O^3 = CH^3.CH^2.CH(OH)CO^2H$, liefert Kohlendioxyd, Propionaldehyd und etwas Ameisensäure, wenn man eine konzentrierte, wässerige Lösung (1 : 1,5) des Natriumsalzes elektrolysiert[2]).

β-Oxybuttersäure, 3-Butanolsäure, $C^4H^8O^3 = CH^3.CH(OH)CH^2.COOH$, gab bei der elektrolytischen Zersetzung ihres Natriumsalzes in Wasser (43,6 g Salz in 29,1 g Wasser) neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ferner etwas Krotonaldehyd und Ameisensäure, sowie viel Harz[2]).

Oxyisobuttersäure, 2-Methyl-2-Propanolsäure, Butyllaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure, $C^4H^8O^3 = (CH^3)^2.C(OH).COOH$, erhält man, wenn man eine Lösung von Glyzerin in Wasser (1 : 4) mit Antimonchlorid versetzt und 10 Minuten lang der Einwirkung eines Stromes von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 A. auf 56 qcm Gesamtelektrodenoberfläche aussetzt[6]).

Bei der elektrolytischen Zersetzung ihrer Kaliumsalzlösung entstand in konzentrierter Lösung (1 : 2) nur Kohlendioxyd (98%), in verdünnterer Lösung (1 : 10) außerdem Kohlenoxyd; in beiden Fällen fand sich im Anodenraume Aceton.

Brenztraubensäure, $CH^3COCOOH$, geht bei der elektrolytischen Oxydation in Hofers Apparat wesentlich in Essigsäure, Kohlendioxyd.

---

1) Fraas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 469.
2) J. Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 467.
3) Kolbe, l. c.
4) M. Möst, D.R.P. Nr. 138442 (1903).
5) J. Hamonet, Compt. rend. **132**, p. 259 (1901).
6) Voigt, Zeitschr. f. angew. Ch. 1884, p. 108.

Acetaldehyd[2]) und wenig **Diacetyl**, $CH^3CO . CO . CH^3$, über[1]); die elektrolytische Reduktion führt zu α-Milchsäure und Propionsäure(?)[2]). Ein Gemisch von 1 Volumgewicht brenztraubensaurem Kalium mit 3 Volumgewichten Kaliumacetat lieferte an der Anode CO^2, C^2H^6, Aceton und wenig Diacetyl und Essigsäuremethylester. — Aus brenztraubensaurem und mit Kapronsäure verunreinigtem buttersaurem Kalium entstehen Methylpropylketon $CH^3CO.C^3H^7$, Hexan C^6H^{14} und Dekan $C^{10}H^{22}$.

Lävulinsaures Kalium, $CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . COOK$, lieferte neben Kohlenoxyd 2,7 Oktandion, $CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2 . CO . CH^3$, in glänzenden Blättchen vom Smp. 43 bis 44°. — Aus einem Gemenge von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium entstand neben dem vorgenannten Diketon noch Methylpropylketon. — Brenztraubensaures und lävulinsaures Kalium werden zu dem 2,7 Oktandion und Acetonylaceton $CH^3 . CO . CH^2 . CH^2 . CO . CH^3$ oxydiert.

Glyzerinsäure, 2,3-Propandiolsäure, $C^3H^6O^4 = CH^2(OH) . CH(OH) . COOH$. Bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes entstehen je nach der Konzentration der Lösung wechselnde Mengen von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, sowie Formaldehyd und Ameisensäure[3]).

β-Methylglyzerinsäure, α-β-Dioxybuttersäure, 2,3-Butandiolsäure, $C^4H^8O^4 = CH(OH) . CH(OH)COOH + H^2O$, zerfällt bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes in CO, CO^2, O, CH^2O, CH^3CHO, CH^3COOH, HCOOH und eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz[4]).

Oxalsäure, Aethandisäure, $C^2H^2O^4 + 2H^2O = COOH . COOH + 2H^2O$, entsteht bei der Behandlung von Phenol und Schwefelsäure mit Wechselströmen[5]). — Sie wird bei der Elektrolyse im Kathodenraume zu Glykolsäure reduziert[6]); bringt man sie in konzentrierter Lösung an Stelle von Salpetersäure in ein Grove-Element, so wird sie ohne Entwicklung von Kohlendioxyd in Ameisensäure übergeführt[7]). Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen ihres Kaliumsalzes wird sie vollständig in Wasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt. Das Kaliumsalz ihres Monoäthylesters liefert unter Einwirkung des Stromes Kohlendioxyd und Aethylen[8]).

Malonsäure, Propandisäure, $C^3H^4O^4 = CH^2\langle{}^{COOH}_{COOH}$, wird aus Phenol und Schwefelsäure unter dem Einflusse von Wechselströmen erzeugt[5]). Sie entwickelt bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes fast nur Wasserstoff und Kohlenoxyd; unterwirft man dagegen das Kaliumsalz des Monoaethylesters, $CH^2\langle{}^{COOK}_{COOC^2H^5}$, der Einwirkung des Stromes, so entsteht Bernsteinsäureester[9]), $\begin{array}{l}CH^2COOC^2H^5\\ |\\ CH^2COOC^2H^5\end{array}$; in derselben

[1]) Otto Uhl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, p. 650 (1900).
[2]) George W. Rockwell, Journ. amer. chem. Soc. **24**, p. 719 (1902).
[3]) Fraas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 469.
[4]) Pisarjewski, Zeitschr. d. russ. chem.-phys. Ges. **29**, p. 289.
[5]) Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. **29**, p. 229.
[6]) Balbiano u. Alessi, Gazz. chim. ital. **12**, p. 190.
[7]) Royer, Compt. rend. **69**, p. 1374.
[8]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **274**, p. 70.
[9]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 111.

Weise werden aus den Aethylkaliumsalzen der alkylierten Malonsäure Alkylbernsteinsäuren gewonnen[1]).

Zur Ausführung der letzteren Reaktion benutzten Brown und Walker einen Platintiegel von 4,8 cm Höhe und 4,3 cm Durchmesser, der zugleich als Kathode diente. Die Anode bestand aus einem schneckenförmig gewundenen, dicken Platindrahte, dessen Windungen etwa 1 cm von der Tiegelwand abstanden, wenn sie in die Lösung hineingesenkt waren. Der verhältnismäßig sehr kleinen Anode entsprach eine große Stromdichte an derselben. Die Stromintensität betrug 3 bis 5 A. Der Tiegel wurde gekühlt. Als günstigste Konzentration ergab sich 1,5 bis 2 Teile Estersalz auf 1 Teil Wasser. Uebersteigt die Konzentration der Lösung diese Grenze, so wird die elektrische Leitfähigkeit unzweckmäßig klein, und es tritt häufig ein unbequemes Schäumen ein. Die Menge und Beschaffenheit des Schaumes gibt ein Kriterium über den Gang der Elektrolyse. Anfangs sollen die aufsteigenden Gasbläschen einen feinen, rahmartigen Schaum hervorrufen, der bald an Menge zunimmt und gleichzeitig etwas gröber wird; später verschwindet der Schaum größtenteils von dem mittleren Teile der Flüssigkeitsoberfläche, und daran erkennt man, daß die Elektrolyse beendet ist. Gießt man nun den Tiegelinhalt in ein Becherglas, so scheidet sich die Flüssigkeit alsbald in zwei Schichten. Das oben schwimmende Oel enthält den Ester, in der darunter befindlichen wässerigen Schicht befinden sich körnige Ausscheidungen von Kaliumkarbonat bezw. Bikarbonat. Man schüttelt mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destilliert das Lösungsmittel im Wasserbade ab. Ist die Elektrolyse gut verlaufen, so bleibt im Destillationskölbchen ein wasserhelles bezw. schwach gelb gefärbtes Oel, welches aus reinem Bernsteinsäurediäthylester besteht. 30 g Estersalz in 20 g Wasser liefert in ca. 75 Minuten 9,2 g Bernsteinsäureester, d. i. 60% der theoretischen Menge.

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nahm die Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure, welche in normaler Weise dabei hätte Tetraäthylbernsteinsäure liefern müssen. Aus 230 g Estersalz wurden 120 g eines ätherischen Produktes gewonnen, welches nach dem Fraktionieren ca. 40 g über 230° siedenden Rückstand gab; dieser lieferte dann weiter 18 g bei 170° unter 12 mm Quecksilber siedenden Anteil. Die Substanz erwies sich als neutraler Körper der Zusammensetzung $C^{14}H^{26}O^4$; sie hatte einen schwachen, ätherischen Geruch, war in Wasser unlöslich, mischte sich leicht mit Alkohol und Aether und besaß bei 13,5° das spez. Gew. 1,0082 gegen Wasser von 4°.

Bei zehnstündigem Erhitzen im Einschmelzrohre mit dem gleichen Volum Bromwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. auf 110° wurde neben Bromäthyl vorzugsweise ein kristallinischer, bei 84,5° schmelzender Körper $C^{12}H^{20}O^3$ erhalten, dessen Entstehung die Gleichung

$$C^{14}H^{26}O^4 + HBr = C^{12}H^{20}O^3 + C^2H^5Br + H^2O$$

veranschaulicht. Derselbe ist in Wasser nicht, in Aether, kaltem Alkohol und Benzol mäßig, in kaltem Ligroin spärlich löslich, wird aber leicht von heißem Benzol und kochendem Ligroin aufgenommen. Die Substanz ist neutral gegen die gewöhnlichen Indikatoren, und riecht, wenn sie erhitzt wird, dem Kampfer täuschend ähnlich. Basen greifen dieselbe nicht oder nur spurenweise an; kochende mäßig starke Schwefelsäure verkohlt sie zum Teile, ohne sie im übrigen zu verändern.

Die Elektrolyse von Natriumdiäthylmalonsäureester gibt Acetylentetrakarbonsäureester (s. d.).

Nitromalonsäureester, $(CO^2C^2H^5)^2HCNO^2$, liefert bei der Elektrolyse seines Ammoniumsalzes $(CO^2C^2H^5)^2C:NO^2NH^4$ in 8%iger Lösung den Aethylester der Aethandinitrotetrakarbonsäure $(CO^2C^2H^5)^2.C.(NO^2).C(NO^2)(CO^2C^2H^5)^2$, weiße, in Wasser nicht lösliche Kristalle vom Smp. 65 bis 66°[2]).

Bernsteinsäure, 1,4-Butandisäure, Aethylenbernsteinsäure. $C^4H^6O^4 = COOH.CH^2.CH^2.COOH$, entsteht als Diäthylester.

[1]) W. v. Miller, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 55 (1897).
[2]) C. Ulpiani u. O. Gasparini, Gazz. chim. ital. 32, II, p. 235 (1902).

$(CH^2)^2(COOC^2H^5)^2$, aus Kaliumäthylmalonat in oben geschilderter Weise, sowie als Natriumsalz bei der Elektrolyse von fumarsaurem Natrium an der Kathode[1]; ferner bei der Einwirkung von Wechselströmen auf Phenol und Schwefelsäure[2].

Wird eine konzentrierte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natrium der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, so entwickelt sich am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff, Kohlendioxyd und Aethylen, dem etwas Acetylen beigemischt ist, wenn etwas freies Alkali im Bade ist; in alkalisch-alkoholischer Lösung entstehen Weinsäure, Oxalsäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Aethylen, Methan u. a.[3]. Bei der Elektrolyse einer völlig neutralen Lösung treten nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf[4].

Durch elektrolytische Einwirkung auf das Kaliumsalz des Monoäthylesters entsteht Adipinsäurediäthylester[5].

n-Brenzweinsäure, Glutarsäure, Pentandisäure, $C^5H^8O^4 = COOH.(CH^2)^3.COOH$, wird aus Kapronsäure unter der Einwirkung von Wechselströmen erzeugt (Drechsel).

Adipinsäure, Hexandisäure, $C^6H^{10}O^4 = COOH(CH^2)^4.COOH$, entsteht in der Form des Diäthylesters (Siedp. 240°) bei der Elektrolyse von monoäthylbernsteinestersaurem Kalium[6] mit einer Ausbeute von 35% der Theorie; v. Miller und Hofer erhielten 65% der Theorie, als sie in ihrem Apparate (S. 575) an beiden Polen eine Lösung von Kaliumäthylsuccinat elektrolysierten; die Ausbeute erreichte fast die Theorie, als sie Kaliumäthylsuccinatlösung nur an den positiven Pol brachten, während sie die Kathode mit Pottaschelösung umgaben[6]. Methylkaliumsuccinat wird durch den Strom in Adipinsäuredimethylester (beginnende Zersetzung bei 210°), $(CH^2)^4(COOCH^3)^2$, allerdings mit schlechter Ausbeute, übergeführt. Adipinsäure entsteht auch aus Kapronsäure unter dem Einflusse von Wechselströmen.

Symmetrische Dimethylbernsteinsäure, 2,3-Dimethylbutandisäure, $C^6H^{10}O^4 = COOH.CH.(CH^3).CH.(CH^3)COOH$, wird in zwei stereoisomeren Formen bei der Elektrolyse von Aethylkaliummethylmalonat gewonnen[7].

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man als Elektrolyten eine Lösung von 150 g des Salzes in 100 g Wasser und verfährt im übrigen wie oben angegeben. Man erhält ca. 60 g reines, fast farbloses Oel, welches bei der Fraktionierung 34 g Dimethylbernsteinsäurediäthylester (Siedp. zwischen 200 und 220°) liefert. Durch Verseifen, fraktionierte Fällung des dadurch gewonnenen Kaliumsalzes und vielfaches Umkristallisieren der einzelnen Niederschläge aus Wasser trennt man das Gemisch in

Fumaroide-(Para-)Säure, Isoadipinsäure, Hydropyrocinchonsäure, die schwer löslich ist und bei 193° schmilzt, und in

Maleinoide-(Anti-)Säure, die von Wasser leicht aufgenommen wird und den Schmelzpunkt 123° zeigt.

---

[1] Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 79.
[2] Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. **29**, p. 229.
[3] Charles A. Clarke u. Edg. F. Smith, Journ. amer. chem. Soc. **21**, p. 967 (1899).
[4] Bourgoin, Bull. soc. chim. Paris **21**, p. 1695.
[5] Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 117.
[6] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2429.
[7] Brown u. Morris, Ann. Chem. **274**, p. 42.

Korksäure, Oktandisäure, $C^8H^{14}O^4 = COOH(CH^2)^6 . COOH$, wird aus dem Kaliumsalze des Glutarsäuremonoäthylesters als Diäthylester, $(CH^2)^6(COOC^2H^5)^2$, in derselben Weise elektrolytisch gewonnen, wie es bei der Adipinsäure beschrieben ist[1]).

Nach vollendeter Einwirkung schwimmt auf der Oberfläche der wässerigen Schicht ein farbloses Oel, welches neben Korksäurediäthylester und Alkohol noch kleine Mengen von fremden Substanzen enthält. Den Alkohol entfernt man auf dem Wasserbade, die verschiedenen Verunreinigungen durch Gefrieren und schnelles Abpressen. Das Oel destilliert, dann zwischen 265 und 275°. Die Ausbeute beträgt 72% der Theorie.

Das Aethylkaliumsalz der Korksäure, $(CH^2)^6 <^{COOK}_{COOC^2H^5}$, geht bei der Elektrolyse in den Diäthylester der n-Dodekandikarbonsäure, $(CH^2)^{12}(COOC^2H^5)^2$, über.

Aethylbernsteinsäure, $C^6H^{10}O^4 = COOH . CH . CH^2 . CH^3 . CH^2 . COOH$, entsteht als Diäthylester bei der Elektrolyse eines Gemisches von Essigsäureester mit dem zu $^1/_3$ verseiften Trikarballylsäureester[2]). Daneben wird etwas Krotonsäureester gebildet.

Tetramethylbernsteinsäure, Tetramethylbutandisäure, $C^8H^{14}O^4 = COOH.C(CH^3)^2.C(CH^3)^2.COOH$, wird als Diäthylester, $[C(CH^3)^2]^2 .(COO . C^2H^5)^2$, durch Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Dimethylmalonsäure gewonnen.

s-Diäthylbernsteinsäure, Hexan-3,4-Dimethylsäure, $C^8H^{14}O^4 = COOH . CH(C^2H^5) . CH(C^2H^5)COOH$, wird bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Aethylmalonsäure, $CH(C^2H^5) <^{COOK}_{COOC^2H^5}$, als Diäthylester, $(CH . C^2H^5)^2(COOC^2H^5)^2$, in der bei Dimethylbernsteinsäure geschilderten Weise gewonnen[3]).

Aus 150 g Estersalz erhält man 63 g eines ätherischen Produktes, welches beim Fraktionieren 40 g eines über 200° siedenden Oeles liefert. Durch Verseifen dieses Diäthylesters, Fällen des Kaliumsalzes mit Säure, Reinigen und Umkristallisieren konnte auch hier die

Para-s-Diäthylbernsteinsäure (fumaroide Form) in schwer löslichen Kristallen vom Schmelzpunkt 192° und die

Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (maleinoide Form), die leicht löslich in Wasser ist, nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Benzol in Kristallen vom Schmelzpunkt 130° isoliert werden.

Sebacinsäure, Fettsäure, Ipomsäure, $C^{10}H^{18}O^4 = COOH(CH^2)^8 . COOH$, wird als Diäthylester, $(CH^2)^8(COOC^2H^5)^2$, durch Elektrolyse von adipinäthylestersaurem Kalium gewonnen[4]).

Die Elektrolyse liefert ein auf der Lösung schwimmendes, farbloses Oel; wenn man dasselbe einige Zeit auf 120° erhält, so verliert es kleine Mengen flüchtiger Nebenprodukte, behält aber einen nicht unangenehmen Fettgeruch, der beim Erkalten fast völlig verschwindet. Es destilliert bei 305°. Die Ausbeute beträgt 20% der Theorie.

n-Dodekandikarbonsäure, Tetradekandisäure, $C^{14}H^{26}O^4 = COOH(CH^2)^{12}. COOH$, wird als Diäthylester, $(CH^2)^{12}(COOC^2H^5)^2$, durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters (aus Rizinusöl) dargestellt[5]).

---

[1]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 119.
[2]) v. Miller, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 55 (1897).
[3]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **274**, p. 45.
[4]) Dieselben, Ann. Chem. **261**, p. 121.
[5]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 121.

Das Produkt der Elektrolyse ist ein farbloses Oel, aus welchem auf dem Wasserbade der Alkohol vertrieben wird, worauf es nach dem Erkalten zu einer glänzenden Kristallmasse vom Schmelzpunkte 27° des Diäthylesters erstarrt. Die Ausbeute beträgt 25% der Theorie.

n-Dekahexandikarbonsäure, $C^{18}H^{34}O^{4} = COOH.(CH^{2})^{16}.COOH$, wurde in der Form des Diäthylesters, $(CH^{2})^{16}(COOC^{2}H^{5})^{2}$, durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters, $(CH^{2})^{8}<^{COOK}_{COOC^{2}H^{5}}$, dargestellt[1]).

Dabei verlor der durch den kalten Elektrolyten geschickte Strom sogleich seine anfängliche Intensität, um nach einigen Augenblicken völlig aufzuhören. Das Verhalten rührte daher, daß der neue, synthetisch gebildete Ester bei gewöhnlicher Temperatur fest war und bei seinem Abscheiden die Anode überzog und dieselbe isolierte. Bei 50° fing der Strom wieder an zu fließen. Nach vollendeter Elektrolyse erstarrte die auf der Oberfläche schwimmende Oelschicht zu einer weißen Kristallmasse, die einige Male mit Wasser gewaschen und auf Tontellern getrocknet wurde. Die den gesuchten Diäthylester vorstellenden Kristalle schmelzen bei 43°, sind in Wasser nicht, in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol erheblich mehr löslich und haben im geschmolzenen Zustande einen etwas unangenehmen Geruch.

Indem man den Ester langsam zu einer siedenden Lösung von alkoholischem Kali fließen läßt, erhält man das Kaliumsalz der n-Dekahexandikarbonsäure, $(CH^{2})^{16}.(COOK)^{2}$, in glänzenden Nädelchen und aus diesem durch Säurezusatz die n-Dekahexandikarbonsäure, $(CH^{2})^{16}.(COOH)^{2}$, in zarten, durchsichtigen Platten (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 118°, die sehr wenig in Aether löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser löslich, ihre Lösung wird durch die neutralen Salze der übrigen Metalle gefällt; die Niederschläge sind voluminös und meist etwas gallertartig; das Lithiumsalz ist wenig, die übrigen Salze sind nicht löslich.

Die Ausbeute an n-Dekahexansäurediäthylester kann bis auf 40% der Theorie gesteigert werden, wenn die Reaktionstemperatur 40° nicht übersteigt[2]) und die Konzentration der Lösung eine möglichst große ist.

Die Reaktion verläuft indessen nicht nur in diesem Sinne; als Nebenprodukte werden noch Sebacinsäurediäthylester und der Aethylester einer ungesättigten Säure, $C^{9}H^{16}O^{2} = CH^{2}:CH(CH^{2})^{6}.COOH$, erhalten, welcher letztere seine Entstehung der folgenden Umsetzung verdankt:

$$2C^{2}H^{5}OOC(CH^{2})^{6}.CH^{2}COO = C^{2}H^{5}OOC(CH^{2})^{6}.CH:CH^{2} + C^{2}H^{5}OOC(CH^{2})^{6}.CH^{2}.CH^{2}CO^{2}H + CO^{2}.$$

Die ungesättigte Säure ist ein Oel vom spez. Gew. 0,924 bei 15,5°/4°; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich[2]).

Fumarsäure, Butendisäure, $C^{4}H^{4}O^{4} = COOH.CH:CH.COOH$, liefert bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes in konzentrierter, wässeriger Lösung an der Anode Acetylen und Kohlendioxyd, wozu sich später noch Sauerstoff gesellt, während der an der Kathode auftretende naszierende Wasserstoff die Bildung von Bernsteinsäure veranlaßt[3]).

Unterwirft man eine konzentrierte farblose Lösung von Aethylkaliumfumarat der Einwirkung des elektrischen Stromes, so wird dieselbe nach und nach gelb, doch scheidet sich auch nach längerer Zeit nichts ab. Extrahiert man sie nach der Elektrolyse mit Aether, so

---

[1]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 125.

[2]) Dieselben, Ann. Chem. **274**, p. 61.

[3]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 85.

hinterbleibt eine geringe Menge einer viscösen Flüssigkeit, welche langsam Brom absorbiert; das entstehende Produkt gibt schon bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff ab[2]).

Maleinsäure, $C^4H^4O^4 = \frac{COOH.C.H}{COOH.\ddot{C}.H}$, verhält sich bei der Elektrolyse genau wie die Fumarsäure (s. d.).

Brommaleinsäure, $C^4H^3BrO^4$, zerfällt bei der elektrolytischen Einwirkung im Sinne folgender Gleichung[1]):

$$C^4HBrNa^2O^4 + H^2O = HBr + 4CO + Na^2O + H^2.$$

Itakonsäure, $C^5H^6O^4$, liefert bei der Elektrolyse Kohlendioxyd. s-Allylen, $CH^2:C:CH^2$(?), Akrylsäure und Mesakonsäure[3]).

Citrakonsäure, $C^5H^6O^4$, gibt bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes Kohlendioxyd, Allylen, Akrylsäure und Mesakonsäure[3]). Ihr Aethylkaliumsalz ergab dabei kein Resultat[2]).

Mesakonsäure, $C^5H^6O^4$, entsteht bei der Einwirkung des Stromes auf Lösungen von itakon- und citrakonsaurem Kalium. — Wird ihr Kaliumsalz in konzentrierter Lösung der Elektrolyse unterworfen, so entsteht Kohlendioxyd, Allylen, Akrylsäure (und Itakonsäure?)[3]).

Kampfersäure, $C^{10}H^{16}O^4 = \frac{CH^2.C(CH^3).COOH}{\dot{C}H^2C(C^3H^7).COOH}$. Die Anwendung der Reaktion von Brown und Walker war für die Kampfersäure besonders interessant, weil sie deren von Friedel[4]) angezweifelte zweibasische Natur in sicherer Weise bewies[5]).

Das Natrium-o-Aethylkampforat lieferte, in konzentrierter wässeriger Lösung der Stromwirkung ausgesetzt, neben Kohlendioxyd zwei Ester, die durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden konnten. Der eine, bei 212 bis 213° siedende, lieferte bei der Verseifung mit Kali die einbasische kampfolytische Säure, $C^8H^{13}COOH$; der zweite Ester dagegen ergab eine zweibasische Säure, die kampfotetische Säure, $C^{16}H^{28}(COOH)^2$. Die

Kampfolytische Säure, Kampfolytsäure, $C^8H^{13}COOH$, bildet ein bei 240 bis 242° siedendes Oel vom spez. Gew. 1,017; sie ist linksdrehend, und zwar ist $\alpha_D = -5°$; ihre Salze sind in Wasser löslich. Sie ist ungesättigt, denn sie addiert Brom und bildet das

Dibromid, $C^8H^{13}Br^2COOH$, welches unter der Einwirkung von kaltem Ammoniak oder kalter Sodalösung nach der Gleichung

$$C^8H^{13}Br^2COONa = C^8H^{13}Br + CO^2 + NaBr$$

zerfällt unter Bildung des terpentinölartig riechenden, für sich nicht unzersetzt destillierenden, gebromten Kohlenwasserstoffs, $C^8H^{13}Br$, der sich mit weiteren Mengen Brom verbinden kann.

Der Aethylester, $C^8H^{13}COOC^2H^5$, ist ein bei 212 bis 213° siedendes Oel, welches die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkt, und zwar ist $\alpha_D = +5,04°$. Er bildet ebenfalls ein Dibromid, welches sich wie das oben beschriebene verhält.

Die Kampfotetsäure, kampfotetische Säure, $C^{16}H^{28}(COOH)^2$, bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 132°, ist mit Wasserdampf flüchtig und läßt sich unzersetzt destillieren. Die meist kristallisierenden Salze sind mäßig löslich bis unlöslich.

---

1) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 85.
2) Brown u. Walker, Ann. Chem. **274**, p. 64.
3) Aarland, Journ. f. prakt. Ch., N. F. **6**, p. 256.
4) Friedel, Compt. rend. **113**, p. 825.
5) Walker, Journ. chem. Soc. 1893, **1**, p. 495.

Der Aethylester, $C^{16}H^{28}(COOC^2H^5)^2$, siedet unter 15 mm Druck bei 135 bis 140°; er ist rechtsdrehend und zwar $\alpha_D = +30,6°$. Man verseift ihn mit Bromwasserstoffsäure.

Aepfelsäure, Butanoldisäure, $C^4H^6O^5 = COOH . CH^2 . CH(OH)COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Oxymaleinsäure[1]. — Wird eine konzentrierte Lösung von äpfelsaurem Natrium in Wasser (1 : 1) der Einwirkung des Stromes unterworfen, so entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd und etwas Krotonaldehyd[1][2].

Weinsäure, $C^4H^6O^6 = COOH . CHOH . CHOH . COOH$. Bei der Elektrolyse von Kaliumtartrat entstehen nach Bourgoin[3] wesentlich Kohlendioxyd und Essigsäure neben geringen Mengen von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Aethan. Dagegen erhielt Moog aus konzentrierter Lösung 59,8 bis 56% Kohlendioxyd, 21 bis 14% Sauerstoff und 15,6 bis 27% Kohlenoxyd, außerdem im Anodenraume etwas Formaldehyd und Ameisensäure, sowie Monokaliumtartrat. Essigsäure und Aethylen (?) wurden nicht erhalten.

Traubensäure, $C^4H^6O^6 + H^2O = COOH . CHOH . CHOH . COOH + H^2O$, lieferte bei der Elektrolyse des Natriumsalzes in Wasser (1 : 3) Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Spuren eines Aldehyds.

Methantrikarbonsäure, Methenyltrikarbonsäure, Formyltrikarbonsäure, Propandisäure-Methylsäure, $C^4H^4O^6 = CH(COOH)^3$. Der Aethylester derselben, $CH(COOC^2H^5)^3$, oder vielmehr dessen Natriumverbindung wird durch elektrolytische Einwirkung in Aethanhexakarbonsäureester, $C^2(COOC^2H^5)^6$, übergeführt, während sekundär Natriumbikarbonat und Malonsäureester entstehen, so daß man den Vorgang in folgende Gleichungen zusammenfassen kann[4]:

$$C^{10}H^{15}NaO^6 + H^2O = C^{10}H^{16}O^6 + NaOH,$$
$$C^{10}H^{16}O^6 + NaOH = CH^2(COO . C^2H^5)^2 + 2 C^2H^6O + NaHCO^3.$$

Akonitsäure, $C^6H^6O^6 = CO^2H . CH^2 . C . (CO^2H) : CH . CO^2H$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in Trikarballylsäure $CO^2H . CH(CH^2 . CO^2H^2)$ — rhombische Kristalle von Schmp. 166° — über (S. 574).

Zitronensäure, 3-Pentanoldisäure-3-Methylsäure, $C^6H^8O^7 + H^2O = COOH.CH^2.C(OH).COOH.CH^2.COOH + H^2O$, wird unter der Einwirkung des elektrischen Stromes an der Anode vollkommen verbrannt.

s-Aethantetrakarbonsäure, Acetylentetrakarbonsäure, Butandisäure-2,3-Dimethylsäure, $C^6H^6O^8 = (COOH)^2 . CH . CH . (COOH)^2$, wird als Teträthylester, $C^2H^4(COO . C^2H^5)^4$, durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriumdiäthylmalonsäureester gewonnen.

Dazu wird die elektrolysierte Lösung mit Essigsäure neutralisiert, und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man gewinnt so ein Oel, das zum größeren Teile aus Malonsäureester, zum anderen aus dem Acetylentetrakarbonsäure-

---

[1] Bourgoin, Bull. soc. chim. Paris **9**, p. 427.
[2] Fraas, Ber. d. deusch. chem. Ges. **27**, p. 470.
[3] Bourgoin, Bull. soc. chim. Paris **11**, p. 405; cf. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 88.
[4] Mulliken, Amer. chem. Journ. **5**, p. 523.

tetraäthylester besteht, der in langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 73° kristallisiert [1]).

Aethanhexakarbonsäure, $C^8H^6O^{12} = C^2(COOH)^6$, entsteht als Hexaäthylester, $C^2(COO \,.\, C^2H^5)^6$, bei der Elektrolyse der Natriumverbindung des Methantrikarbonsäureesters, $CH(COOC^2H^5)^3$, neben Malonsäureester und Natriumbikarbonat, die sekundär gebildet werden, wie folgende Gleichungen andeuten [1]):

I. $C^{10}H^{15}NaO^6 + H^2O = C^{10}H^{16}O^6 + NaOH.$

II. $C^{10}H^{16}O^6 + NaOH = CH^2(COOC^2H^5)^2 + C^2H^6O + NaHCO^3.$

Thioessigsäure, Thiacetsäure, Aethanthiolsäure, $C^2H^4OS = CH^3COSH$, gibt bei der Elektrolyse Acetyldisulfid, $C^4H^6S^2O^2 = CH^3CO \,.\, S \,.\, S \,.\, CO \,.\, CH^3$ [2]).

Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid CS^2, wird nach Taylor [3]) in Penn Yan, N. Y., gewonnen. Der dafür verwendete Ofen ist 12,5 m hoch und hat an der Basis 4,87 m Durchmesser. Mit diesem Durchmesser baut sich das den eigentlichen Heizraum bildende Untergestell 3,68 m hoch auf, dann folgt ein schlankerer Mittelteil von 2,5 m Durchmesser und 4,87 m Höhe, der sich zu einem Kopfstück verjüngt, das noch 3,96 m weiter hinaufgeht. Die aus Kohlebündel bestehenden vier Elektroden sind horizontal auf der Ofensohle angeordnet. Auf der Höhe des Untergestells befinden sich Fülltrichter, durch welche Stangenschwefel und Reste von Bogenlampenelektroden eingeworfen werden; am oberen Umfange des Mittelteils sind wiederum Fülltrichter zum Einwerfen von Schwefel vorgesehen, während auf dem Niveau des oberen Ofenendes Holzkohle in den Mittelraum des Ofens geworfen wird. Der gebildete Schwefelkohlenstoff wird vom Kopfstück durch ein seitliches Rohr den Kondensatoren und Kühlern zugeführt. Der Ofen nimmt 200 E. PS-Zweiphasenstrom auf, er arbeitet kontinuierlich, so daß bei einer Tagesproduktion von 3175 kg 1½ E. PS-Stunden auf 1 kg Schwefelkohlenstoff entfallen; der Effekt würde bei völliger Ausnutzung des Ofens noch günstiger sein, seine Kapazität wird noch nicht zur Hälfte ausgenutzt. Aus 1000 kg sizilianischem II-Schwefel wurden 1000 kg Schwefelkohlenstoff gewonnen; der Verbrauch an Holzkohle ist 756 kg pro Tag.

Unter dem Einflusse des elektrischen Stromes erfährt das Schwefeldisulfid Zersetzungen; Despreets [4]) erhielt dabei „Diamantpulver", während Tichanowitz [5]) eine Zersetzung nicht herbeiführen konnte. Unterwirft man destilliertes Wasser, dem Schwefelkohlenstoff zugesetzt ist, der Elektrolyse, so entstehen, wie Becquerel fand [6]), am positiven Pole Kohlenoxyd und Schwefelsäure, an der negativen Elektrode Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Xanthogensäure, Dithiokarbonsäure-Monoalkylester, Thion-

---

[1]) Mulliken, Amer. chem. Journ. 15, p. 523; cf. Bischoff u. Rach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, p. 2781.

[2]) Bunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, p. 297.

[3]) D.R.P. Nr. 702117 u. 706128 von 1902; F. Haber, Zeitschr. f. Elektr. 9. p. 400 (1903).

[4]) Compt. rend. 1849, 49; s. auch Hofmann u. Buff, Ann. Ch. Ph. 113, p. 129.

[5]) Bull. de St. Pétersb. 4, p. 80. — Chem. Centralbl. 1861, p. 613.

[6]) Compt. rend. 56, p. 237.

thiolkohlensäureester $RO.CS^2H$. Das Kaliumsalz des Aethylesters liefert bei der Elektrolyse in konzentrierter wäßriger Lösung bei hoher Anodenstromdichte Aethyldioxysulfokarbonat[1])

$$\begin{array}{l} C^2H^5O.CS.S \\ \quad\quad\quad\quad | \quad (\text{Smp. } 28^0). \\ C^2H^5O.CS.S \end{array}$$

Methyl-Isobutyl-Isoamylkaliumxanthogenate gehen in wäßriger Lösung bei 1 bis 3 A. an der Anode in die entsprechenden Dithionsulfide über[2]).

Es sind nicht kristallisierende Oele.

Dithiondisulfid $(C^2H^5SC)S.S(CS.C^2H^5)$ wird als Oel bei der Elektrolyse von äthyltrithiokohlensaurem Kalium, $C^2H^5S.CS.SK$, gebildet[2]).

Aldehyde und Ketone.

Aldehyde und Ketone sind vielfach sowohl als Oxydationsprodukte bei der Elektrolyse von Alkoholen, sowie auch als Abbauprodukte von Oxysäuren dargestellt worden. Anderseits lassen sie sich auch elektrolytisch reduzieren, wobei die Wahl des Kathodenmaterials von Wichtigkeit sein kann, indem, wie wir S. 284 sahen, die verschiedenen Metalle eine verschiedene Ueberspannung aufzunehmen vermögen und dadurch verschieden kräftig reduzieren. So zeigte Tafel[3]), daß Aceton bei der Elektrolyse mit Quecksilberkathode quantitativ zu Isopropylalkohol wird, während andere Kathodenmetalle sich weniger gut für diese Reaktion geeignet erwiesen.

Elbs[4]) studierte die Reduktionen von Ketonen mit Bleielektroden. Als Anodenflüssigkeit diente ihm Sodalösung oder 10%ige Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit verdünnter Alkohol, der mit 2% Natriumacetat oder 1% Schwefelsäure versetzt war. Die Stromdichten waren 0,5 bis 1 A. auf 1 qdm, die innegehaltene Temperatur 50 bis 90°. In schwach alkalischer Lösung liefern fette und fettaromatische Ketone Gemische von Alkoholen und Pinakonen, rein aromatische Ketone geben sekundäre Alkohole. In schwach schwefelsaurer Lösung entstehen aus fetten und fettaromatischen Ketonen Gemische von Alkoholen und Pinakonen, aus rein aromatischen Pinakone neben wenig Alkohol. Leicht veränderliche Pinakone, wie z. B. Benzpinakon, werden dabei in β-Pinakoline verwandelt. Die elektrochemische Reduktion in schwach alkalischer Lösung eignet sich besonders zur Darstellung von Benzhydrol und seinen Homologen, wobei bis 90% Ausbeute erhalten werden.

Die Kondensationsprodukte fetter und aromatischer Aldehyde mit Ammoniak oder Aminen lassen sich, unter Kühlung in Schwefelsäure gelöst, elektrolytisch reduzieren und in Aminbasen überführen, ohne daß eine Spaltung der verwendeten Kondensationsprodukte erfolgt. Zweckmäßig wird unter Verwendung eines Tondiaphragmas die Hydrierung im Außenraum der Zelle und unter Küh-

---

1) C. Schall, Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 475 (1896).
2) C. Schall u. Kraßler, daselbst 5, p. 225.
3) J. Tafel, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 288 (1902).
4) Elbs, daselbst 7, p. 644 (1901); Elbs u. Brand, Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 783 (1902).

lung des Anoden- und Kathodenraumes vorgenommen. Als Kathodenmaterial dient Blei; im allgemeinen geben niedrige Stromdichten die besten Strom- und Substanzausbeuten. So liefert Hexamethylentetramin: Methylamin; Aethylidenimin gibt Aethylamin; Trioxymethylen: Methyläthylamin; die Anhydrobase aus Aldehyd und Aethylamin: Diäthylamin. Erwähnt sei hier gleich, daß Hydrobenzamid zu Benzylamin; die Anhydrobase aus Benzaldehyd und Methylamin zu Methylbenzylamin; Anhydroformaldehydanilin zu Methylanilin; Benzylidenanilin zu Benzylanilin führt[1]).

Formaldehyd, Ameisensäurealdehyd, Methanal, $CH^2O = H.COH$. Wird eine 16%ige wäßrige, mit 5 bis 10% Schwefelsäure versetzte Lösung von Methylalkohol bei 30° mit $D_{100} = 3{,}75$ A. bei blanker Platinanode elektrolysiert, so erhält man mit über 80% Stromausbeute Formaldehyd[2]); derselbe entsteht ferner bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Methan und Sauerstoff[3]); sowie bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Alkalisalze von Glykolsäure, Methylglykolsäure, Glyzerinsäure und Weinsäure[4]).

Formaldehyd ist ein Gas, welches sich zu einer bei — 21° siedenden Flüssigkeit verdichten läßt; es wird von Wasser leicht aufgenommen und zeigt große Neigung zur Polymerisation. Die dadurch entstehenden Produkte sind zum Teil von Wichtigkeit für die Synthese von Zuckerarten, sowie für die Ansichten über die ersten Assimilationsprodukte der Pflanzen geworden. Ein solcher polymerer Formaldehyd ist

das Trioxymethylen, $C^3H^6O^3$, ein fester Körper, welcher u. a. bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, wässerigem Glyzerin[5])[6]) und von Methylschwefelsäure entsteht. Auch er vermag sich noch zu polymerisieren unter Bildung von

polymerem Trioxymethylen, $(C^3H^6O^3)^2$, einem gelbbraunen Sirupe, der ebenfalls durch Elektrolyse von Glyzerin gewonnen werden kann.

Methylal, Methylendimethyläther, $C^3H^8O^2 = CH^2(OCH^3)^2$, entsteht bei der Elektrolyse von methylglykolsaurem Natrium[4]), sowie der eines Gemisches von 100 Teilen Holzgeist und 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure $(1 + 4H^2O)$[3]).

Das Methylal ist eine bei 42° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8551 bei 17°.

Acetaldehyd, Essigsäurealdehyd, Aethanal, $C^2H^4O = CH^3CHO$, wird gebildet, wenn man mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol oder eine Lösung von Natriumäthylat in Alkohol)[7])[8]) der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft; ebenso[4]) bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von milchsaurem oder von äpfelsaurem Alkali, sowie von Chloral[9]).

Der Acetaldehyd ist eine erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 20,8° und dem spez. Gew. 0,80092 bei 0°. Er neigt ebenfalls zur Polymerisation und zur Kondensation (s. unten Krotonaldehyd).

---

[1]) P. Knudsen, D.R.P. Nr. 143197 von 1902.
[2]) Elbs u. Brunner, Zeitschr. f. Elektr. 6, p. 604 (1900).
[3]) Maquenne, Bull. soc. chim. Paris 37, p. 298.
[4]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 467.
[5]) Renard, Ann. chim. phys. 5, 17, p. 303.
[6]) Bartoli u. Papasogli, Gazz. chim. ital. 13, p. 287.
[7]) Jaillard, Compt. rend. 58, p. 1203.
[8]) Habermann, Monatsh. f. Chem. 7, p. 529.
[9]) Tommasi, Bull. soc. chim. Paris 45, p. 144, 1885.

Chloral, Trichloracetaldehyd, CCl^3COH, ist nach einem Verfahren der chemischen Fabrik vormals Schering elektrolytisch herzustellen. Der Elektrolyseur bildet einen Destillierkessel, welcher ein Diaphragma besitzt und mit einer heißen konzentrierten Lösung von Chlorkalium gefüllt ist. Als Kathode dient eine Kupferelektrode, als Anode eine bewegliche Kohleelektrode, die gleichzeitig als Rührer dient. Zu dieser Abteilung gibt man nach und nach Alkohol und arbeitet bei einer Temperatur von 100°. Das entwickelte Chlor reagiert auf den Alkohol, wobei auch Salzsäure gebildet wird, die in dem Kathodenraum Kalihydrat zu neutralisieren hat.

Nach beendeter Chlorierung destilliert man ab, sättigt das Destillationsprodukt mit Salz und scheidet dadurch das Chloral ab.

1 Pferdekraftstunde soll 50 g Chloral liefern.

Auch aus Glukose, Stärke und Zucker kann auf diese Weise Chloral gewonnen werden [1]).

Das Chloral ist eine bei 97,7° siedende Flüssigkeit von 1,54175 spez. Gew. bei 0°; es bildet mit Wasser das Chloralhydrat und mit Alkohol in ähnlicher Weise ein Chloralalkoholat. Alkalien in konzentrierter, wässeriger Lösung spalten es in Kaliumformiat und Chloroform (Chloral-Chloroform). Bei der Elektrolyse seiner Lösung wird das Chlor vollständig durch Wasserstoff ersetzt und so das Chloral, CCl^3COH, in Aldehyd, CH^3COH, übergeführt (s. o.).

Propionaldehyd, Propanal, $C^3H^6O = C^2H^5CHO$, entsteht bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von oxybuttersaurem Alkali [2]).

Es ist eine erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 48,8° und dem spez. Gew. 0,8074.

Dichlorpropionaldehyd, $C^2H^3Cl^2 . CHO$, findet sich unter den elektrolytischen Zersetzungsprodukten von wäßrigem Glyzerin, wenn dasselbe mit Antimontrichlorid versetzt und der Einwirkung eines Stromes von 100 Volt Klemmenspannung ausgesetzt wird [3]).

Akrolein, Akrylaldehyd, Propenal, $C^3H^4O = CH^2 : CH . CHO$, entsteht unter denselben Bedingungen wie Dichlorpropionaldehyd.

Es ist eine äußerst heftig riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom Siedepunkt 52,4°.

α-Krotonaldehyd, 2-Butenal, $C^4H^6O = CH^3 . CH : CH . CHO$, ein Kondensationsprodukt des Acetaldehyds, wird bei der Elektrolyse konzentrierter Alkalisalzlösungen von Milchsäure, Fleischmilchsäure, β-Oxybuttersäure und Aepfelsäure gebildet [2]).

Es stellt eine anfangs obstartig, später höchst stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 104 bis 105° und dem spez. Gew. 1,033 dar.

β-Oxybutyraldehyd, Aldol, 3-Butanolal, $C^4H^8O^2 = CH^3 . CH(OH) . CH^2 . CHO$, wird bei der elektrolytischen Behandlung einer konzentrierten Lösung von gewöhnlicher und von Fleischmilchsäure gebildet [2]).

Es stellt einen zähen Sirup vom spez. Gew. 1,1208 bei 0° dar, der bei 20 mm Druck zwischen 90° und 105° destilliert. Er zerfällt bei 135° in Wasser und Krotonaldehyd, wobei gleichzeitig Acetaldehyd und Polyacetaldehyd gebildet werden.

---

1) Lum. électr. **52**, p. 226 (1894). — Elektroch. Zeitschr. **1**, p. 70.
2) J. Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 468.
3) Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. **1894**, p. 108.

Dimethylketon, Aceton, Propanon, $C^3H^6O = CH^3COCH^3$, wird elektrolytisch bei der Einwirkung des Stromes auf eine konzentrierte Lösung von oxyisobuttersaurem Alkali gebildet[1]). Ferner entsteht es nach Mösts D.R.P. Nr. 138442 bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Natriumisobutyrat und Perchlorat. Man erhält es bis zu 70% bei der Elektrolyse von Isopropylalkohol in verdünnter Schwefelsäure bei 30° und $D_{100} = 3,75$ A. mit glatter Platinanode[2]).

Das Aceton geht bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in Isopropylalkohol und Pinakon über[3]); letzteres entsteht in saurer Lösung in größerer Menge als in alkalischer, die überhaupt viel schlechtere Ausbeuten gibt; benutzt man bei der Reduktion eine Quecksilberkathode, so erhält man quantitativ Isopropylalkohol[4]).

Aceton ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 56,3° und dem spez. Gew. 0,81858 bis 0°/4°.

Methyläthylketon, $C^4H^8O = CH^3 . CO . C^2H^5$, wird bei der Elektrolyse in saurer Lösung zu Methyläthylpinakon und sekundärem Butylalkohol (vom Siedp. 99°) reduziert; die Ausbeute ist jedoch schlecht[3]).

Monochloraceton, $CH^3 . CO . CH^2Cl$, entsteht bei Elektrolyse eines Gemisches von 3 Vol. Aceton und 2 Vol. Salzsäure[5]).

Monobromaceton, $CH^3 . CO . CH^2Br$, wird durch Stromwirkung auf ein Gemisch von Aceton und Bromwasserstoffsäure gewonnen[5]).

Acetoxim, $(CH^3)^2 . C : NOH$, geht bei 24stündiger Elektrolyse in 2%iger Schwefelsäure bei höchstens 10° mit $D_{100} = 0,5$ bis 0,8 A. und 3,5 bis 4 Volt in Propylpseudonitrol, $(CH^3)^2 . C . (NO^2) . NO$, und in eine blaue, flüssige Substanz $C^3H^6O^4N^2$ über[6]).

Propylpseudonitrol bildet glänzende Kristalle, die bei 76 bis 77° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen.

Acetylaceton, 2,4-Pentandion, $C^5H^8O^2 = CH^3 . CO . CH^2 . CO . CH^3$. Wird eine Lösung von Acetylaceton in Alkohol der Elektrolyse unterworfen, so scheiden sich nach und nach weiße Schüppchen aus, die ab und zu aus der Flüssigkeit entfernt werden.

Dieselben werden nach dem Umkristallisieren aus Benzol in Form farbloser Würfel erhalten, die bei 191,2° schmelzen und das

Tetracetyläthan, $C^{10}H^{14}O^4 = (C^2H^3O)^2 . CH . CH(C^2H^3O)^2$, vorstellen.

Dasselbe verhält sich wie eine schwache Säure, es löst sich rasch in alkalischen Hydroxyden, langsamer in den Karbonaten und wird durch stärkere Säuren unverändert niedergeschlagen. Wird seine Lösung in Eisessig mit Ammonacetatlösung und danach mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht unter Austritt von Wasser 1,4-Dimethyl-2,3-Diacetylpyrrol. Wird Tetracetyläthan in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach ca. 10 Minuten in kaltes Wasser gegossen, so erhält man unter Abspaltung von Wasser quantitativ 1,4-Dimethyl-2,3-Diacetylfurfuran in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 63°.

---

[1]) J. Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 468.
[2]) Elbs u. Brunner, Zeitschr. f. Elektr. **6**, p. 604 (1900).
[3]) Elbs u. Brand, daselbst **8**, p. 786 (1902); E. Merk, D.R.P. Nr. 113719.
[4]) J. Tafel, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 288 (1902).
[5]) A. Richard, Compt. rend. **133**, p. 878.
[6]) Jul. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, p. 871 (1900).

Acetylacetondioxim, $C^5H^{10}N^2O^2 = CH^3 . C : NOH . CH^2 . C : NOH . CH^3$, geht bei — 7° bis 0° durch elektrolytische Reduktion [1]) in Dimethylpyrrazolidin, $CH^3 . CH . NH . CH^2 . CH . NH . CH^3$ (farbloses, stark basisches Oel vom Siedepunkt 141 bis 143° bei 746 mm; erstarrt bei — 5°) über; daneben entsteht etwas 2,4-Diaminopentan.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Cyanwasserstoff, Formonitril, Blausäure, Methannitril, HCN, entsteht aus Cyan und Wasserstoff, sowie aus Methan und Stickstoff unter dem Einflusse der dunkeln, elektrischen Entladung [2]) [3]); ferner beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff [4]); ebenso aus Stickstoff und Benzol, Ammoniak und Aetherdampf etc. [5]); bis 0,4 % beim Durchschlagen von Funken durch ein Gemisch von 52 % CO, 31 % N und 17 % H (Wassergas, Mischgas) [6]).

Wird konzentrierte Blausäure mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und der Einwirkung des Stromes unterworfen, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ammoniak [7]).

Cyankalium oxydiert sich an der Anode zu Kaliumcyanat [1]).

Calciumcyanat soll nach Faure [8]) entstehen, wenn ein Gemisch von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen auf 1500° erhitzt, dann bei 2500° mit Stickstoff in Reaktion gebracht und endlich im Luftstrom oxydiert wird.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, $K^4FeCy^6 + 3H^2O$, wird durch Elektrolyse zunächst in Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, K^3FeCy^6, übergeführt; bei weiterer Einwirkung zerfällt dieses dann in Berlinerblau, Cyankalium, Cyan und Ferrocyankalium [7]) [9]).

Um Cyanide und Ferrocyanide darzustellen, will Readman [10]) ein Gemisch der Oxyde und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien mit kohlenstoffhaltigem Materiale bezw. von Eisen und Kohlenmaterial elektrisch erhitzen und darauf Stickstoff oder Generatorgase wirken lassen. Er bedient sich zur Ausführung des Verfahrens des in Fig. 292 abgebildeten Apparates.

Der Heizraum A befindet sich in einem Eisenzylinder B, welcher mit einer Chamottefütterung C und einer Ausfütterung von Kohle D versehen ist. Auf dem Deckel E sind die Fülltrichter K und eine mit Porzellan- und Asbestisolation F versehene Oeffnung für den Kohlestab G angebracht. Die unteren Enden der Fülltrichter stehen mit den zum Einleiten von Stickstoff oder Generatorgas bestimmten Röhren H

[1]) Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, p. 221 (1903).
[2]) Boillot, Jahresb. d. Chem. 1873, p. 293.
[3]) Figuier, Bull. Soc. chim. Paris 46, p. 61.
[4]) Berthelot, Ann. Chem. 150, p. 60.
[5]) Perkin, Jahresb. d. Chem. 1870, p. 399.
[6]) J. Gruszkiewicz, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 83 (1903).
[7]) Schlagdenhauffen, Jahresb. d. Chem. 1863, p. 305.
[8]) Compt. rend. 121, p. 463 (1895).
[9]) Schönbein, Journ. f. prakt. Ch. 30, p. 145.
[10]) Engl. Pat. Nr. 6621 von 1894.

in Verbindung. Der Kohlestab M wird durch die Bodenplatte P in den Tiegel geführt.

Die fertige Schmelze fließt bei Q aus und in den Behälter R, die beide, um den Zutritt der Luft zu verhindern, durch das Gehäuse S gedeckt sind, welches mit Schaulöchern U versehen ist.

Auch der Tiegel hat ein Schauloch U; aus T entweichen die Abgase.

Um Pariserblau, Berlinerblau, Berlinergrün darzustellen, fällt Göbel[1]) eine Lösung von Ferrocyankalium mit Ferrosalzlösungen. Den Niederschlag verteilt er in Wasser und bringt die Aufschwemmung in den Anodenraum eines elektrolytischen Zersetzungsgefäßes, das mit 1 bis 20% einer Mineralsäure enthaltendem Wasser gefüllt ist. Unter der Einwirkung des Stromes erhält er verschiedene Farbennüancen, namentlich ein sehr schönes Blau. Man unterbricht die Elektrolyse, sobald das Filtrat einer Probe einen rötlich-violetten Schein zeigt.

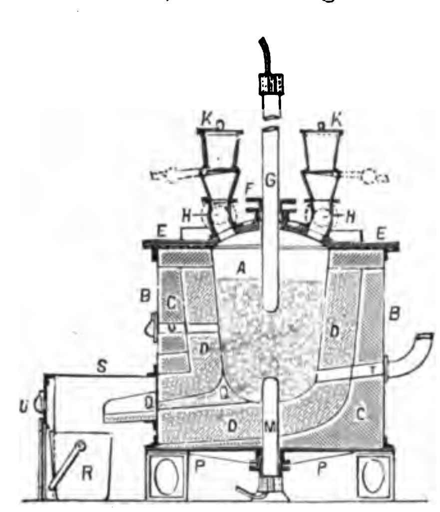


Fig. 292.
Apparat zur Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden.

Läßt man den Strom noch länger einwirken, so erhält man ein dunkles Grün.

Um den Wasserstoff unschädlich zu machen, dienen Zusätze von Mangansuperoxyd oder organischen Verbindungen.

Nitroprussidnatrium. $Fe(CN)^5(NO)Na^2 + 2H^2O$, wird in verdünnter Lösung durch den Strom unter Abscheidung von Eisen und Bildung von Ammoniak zerlegt; am positiven Pole scheidet sich dabei Berlinerblau, Stickstoff, Sauerstoff und nach längerer Zeit auch Stickoxyd ab. In konzentrierter Lösung wird viel Ammoniak an der Kathode, viel Stickoxyd an der Anode gebildet[2]).

Methylamin, Aminomethan, $CH^3.NH^2$, entsteht durch elektrolytische Reduktion einer kalten, schwefelsauren Lösung von Hexamethylentetramin nach Knudsen (S. 590) und von Nitromethan (S. 568).

Aethylamin, Aminoäthan, $C^2H^5.NH^2$, entsteht, wenn Acetonitril, CH^3CN, in schwefelsaurer Lösung mit Strömen einer Dichte $D_{100} = 10$ bis 11 A. und einer Spannung von 6,5 Volt reduziert werden[3]); ferner bis zu 60% der Theorie durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung aus Acetaldehydphenylhydrazon, $CH^3.CH:N.NH.C^6H^5$ [4]), aus Nitroäthan (S. 568) und nach Knudsen (s. S. 590) aus Aethylidenimin.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 14089 von 1893.
[2]) Weith, Jahresb. f. Chem. 1863, p. 306.
[3]) F. B. Ahrens, Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 99 (1896).
[4]) J. Tafel u. Ephraim Pfeffermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, p. 1510 (1902).

Methyläthylamin, $CH^3.NH.C^2H^3$, entsteht nach Knudsen (s. o.) aus Trioxymethylen in Schwefelsäure.

Diäthylamin, $NH(C^2H^5)^2$, wird nach Knudsen durch Reduktion einer schwefelsauren Lösung der Anhydrobase aus Aldehyd und Aethylamin erhalten.

n-Propylamin, Aminopropan, $C^3H^7NH^2$, entsteht wie Aethylamin aus Propionitril [1]).

Isopropylamin, $(CH^3)^2CH.NH^2$, wurde durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung von Acetonphenylhydrazon, $(CH^3)^2:N.NH.C^6H^5$, und von Acetoxim, $(CH^3)^2C:N.OH$, mit einer Ausbeute von 65 bis 66 % der Theorie gewonnen [2]).

Aethylendihydroxylamin (?), $HO.NH.CH^2.CH^2.NH.OH$, entsteht neben Ammoniak, Glyoxal und Glyoxylsäure (?) als Hauptprodukt der elektrolytischen Reduktion von Glyoxim, $HO.N:CH.CH:NOH$, in 60%iger Schwefelsäure mit Bleikathode [2]).

1,3-Diaminobutan, $C^4H^{12}N^2 = NH^2.CH(CH^3)CH^2.CH^2.NH^2$, entsteht aus Methyluracil (s. d.).

Es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit; Siedepunkt 140,5 bis 141,5°; spez. Gew. ca. 0,86.

2,4-Diaminopentan, $C^5H^{14}N^2 = CH^3.CH.NH^2.CH^2.CH.NH^2.CH^3$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Acetylacetondioxim neben Dimethylpyrrazolidin (Darstellung s. d.) [3]).

Harnstoff, Karbamid, $CON^2H^4 = CO\!<\!{NH^2 \atop NH^2}$, erhielt Drechsel [4]) bei der Elektrolyse von karbaminsaurem Ammonium unter Anwendung von Wechselströmen. Die Reaktion wird dadurch erklärt, daß das Karbamat abwechselnde Oxydationen und Reduktionen erfährt, etwa im Sinne folgender Gleichungen:

$$\text{I. } NH^2.CO.O.NH^4 + O = NH^2.CO.O.NH^2 + H^2O,$$
$$\text{II. } NH^2CO.O.NH^2 + H^2 = NH^2.CO.NH^2 + H^2O \text{ [5])}.$$

Methyluracil, $C^5H^6N^2O^2 = \begin{matrix} HN-C.CH^3 \\ | \quad \| \\ OC \quad CH \\ | \quad | \\ HN-CO \end{matrix}$, geht bei der elektrolyti-

---

1) E. B. Ahrens, Zeitschr. f. Elektroch. 3, p. 99 (1896).

2) J. Tafel u. Ephraim Pfeffermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, p. 1510 (1902).

3) J. Tafel, daselbst 36, p. 221 (1903); cf. Harries u. Hager, ebenda 31, p. 550 (1898) und 32, p. 1191 (1899).

4) Drechsel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, p. 2436.

5) Wie auch hieraus ersichtlich, können Wechselströme zu elektrolytischen Versuchen herangezogen werden; allerdings darf der Wechsel der Stromrichtung kein zu schneller sein, soll eine Zersetzung des Elektrolyten eintreten. Chappuis und Manoeuvrier fanden, daß Wechselströme von 2,5 A., die in einer Lösung von Kupfersulfat keinerlei Zersetzungen einleiteten, in saurem Wasser reichlich Knallgas entwickelten. Bei kleineren Elektroden, also größerer Stromdichte, wurde auch das Kupfersulfat zersetzt, woraus man erkennt, daß es einen Grenzwert der Stromdichte gibt, bei welchem Zersetzung des Elektrolyten und Rückbildung der Verbindung gleich schnell erfolgt. Bei größerer Stromdichte wird die Rückbildung aufgehalten, so daß die Zersetzungserscheinungen hervortreten.

schen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure bei 7 bis 9° in Methyl-trimethylenharnstoff,

$$\begin{array}{ll} HN - & CH.CH^3 \\ | & | \\ OC & CH^2, \\ | & | \\ HN - & CH^2 \end{array}$$

— Prismen vom Schmelzpunkt 200 bis 202° — und 1,3-Diaminobutan, $NH^2.CH(CH^3)CH^2.CH^2.NH^2$, über [1]).

Parabansäure, Oxalylharnstoff, $C^3H^2N^2O^3 =$

$$\begin{array}{ll} NH - & CO \\ | & | \\ CO & | \\ | & | \\ NH - & CO \end{array}$$

, geht bei der elektrolytischen Reduktion in 60%iger Schwefelsäure in Hydantoin,

$$\begin{array}{ll} HN - & CH^2 \\ | & | \\ OC & | \\ | & | \\ HN - & CO \end{array}$$

— Kristalle vom Schmelzpunkt 218 bis 220° — und Aethylenharnstoff,

$$\begin{array}{ll} HN - & CH^2 \\ | & | \\ OC & | \\ | & | \\ HN - & CH^2 \end{array}$$

, über [2]).

Barbitursäure, Malonylharnstoff, $C^4H^4N^2O^3 =$

$$\begin{array}{ll} HN - & CO \\ | & | \\ OC & CH^2. \\ | & | \\ HN - & CO \end{array}$$

geht bei der elektrolytischen Reduktion zwischen 0 bis 18° vorzugsweise in Hydrouracil,

$$\begin{array}{ll} HN - & CO \\ | & | \\ OC & CH^2 \\ | & | \\ HN - & CH^2 \end{array}$$

— viereckige Platten vom Schmelzpunkt 274° —, bei 40 bis 50° vorwiegend in Trimethylenharnstoff,

$$\begin{array}{ll} HN - & CH^2 \\ | & | \\ OC & CH^2, \\ | & | \\ HN - & CH^2 \end{array}$$

über [3]).

Uramil, Amidobarbitursäure, Murexan, $C^4H^5N^3O^3$, wird an der Kathode unter Abspaltung von Ammoniak in amorphe Substanzen und Hydrouracil verwandelt [2]).

Dialursäure [4]), Tartronylharnstoff, $C^4H^4N^2O^4 =$

$$\begin{array}{ll} HN - & CO \\ | & | \\ OC & CH.OH. \\ | & | \\ HN - & CO \end{array}$$

---

[1]) Tafel u. Weinschenk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, p. 3378 (1900).
[2]) Tafel u. Reindl, daselbst **34**, p. 3286 (1901).
[3]) Tafel u. Weinschenk, ebenda **33**, p. 3383 (1900).
[4]) J. Tafel u. L. Reindl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 3286 (1901).

liefert durch Reduktion in 70%iger Schwefelsäure bei 8 bis 10° C. Hydrouracil (s. o. Barbitursäure oder Malonylharnstoff), Trimethylenharnstoff (s. o.) und etwas Oxytrimethylenharnstoff.

Alloxan, Mesoxalylharnstoff, $C^4H^2N^2O^4$, liefert in 50%iger Schwefelsäure, elektrolytisch reduziert, neben wechselnden Mengen Alloxantin Hydrouracil.

Tetraäthylthiuramdisulfid, $C^{10}H^{20}N^2S^4 = [(C^2H^5)^2N.CS)]^2.S^2$, entsteht an der Anode aus diäthyldithiokarbaminsaurem Diäthylammonium in der Kälte; Kristalle [1]).

Succinimid, Butanimid, $C^4H^5NO^2 = \begin{matrix} CH^2—CO \\ CH^2—CO \end{matrix}\!\!>NH$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung in Pyrrolidon, $\begin{matrix} CH^2—CH^2 \\ | \\ CH^2—CO \end{matrix}\!\!>NH$,

eisblumenartige Kristallgebilde vom Schmelzpunkt 24,65° und dem Siedepunkt 250,5° (cor.) bei 742 mm, über [2]).

Isopropylsuccinimid, $C^7H^{11}NO^2$, wird unter denselben Bedingungen zu Isopropylpyrrolidon, $C^7H^{13}NO$,

farbloses, pfefferminzartig riechendes Oel vom Siedepunkt 221 bis 222° bei 736 mm [2]).

Succinanil, $C^{10}H^9NO^2 = \begin{matrix} CH^2—CO \\ | \\ CH^2—CO \end{matrix}\!\!>N.C^6H^5$, geht in schwefelsaurer Lösung durch den Strom in Phenylpyrrolidon, $C^{10}H^{11}NO$, über [3]).

p-Tolylsuccinimid, $C^{11}H^{11}NO^2$, geht unter denselben Bedingungen in p-Tolylpyrrolidon, $C^{11}H^{13}NO$, vom Schmelzpunkt 88,5° über [4]).

Kampfersäureimid, $C^{10}H^{15}NO^2 = \begin{array}{|llll} CH^2— & C.(CH^3)— & & CO \\ & | & & | \\ & H^3C.C.CH^3 & & NH \\ & | & & | \\ CH^2— & CH— & —— & CO \end{array}$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung bei 41 bis 45°

mit Bleikathode über in Camphidin, $\begin{array}{|llll} CH^2— & C.(CH^3)— & & CH^2 \\ & | & & | \\ & H^3C.C.CH^3 & & NH \\ & | & & | \\ CH^2— & CH— & —— & CH^2 \end{array}$,

eine kampferähnlich riechende Kristallmasse vom Schmelzpunkt 186° und dem Siedepunkt 209°

und zwei strukturisomere Camphidone,

$$\begin{array}{|llll} CH^2— & C.(CH^3)— & & CH^2 \\ & | & & | \\ & H^3C.C.CH^3 & & NH \\ & | & & | \\ CH^2— & CH— & —— & CO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{|llll} CH^2— & C(CH^3)— & & CO \\ & | & & | \\ & H^3C.C.CH^3 & & NH, \\ & | & & | \\ CH^2— & CH— & —— & CH^2 \end{array}$$ über [5]).

---

[1]) Schall u. Kraszler, Zeitschr. f. Elektroch. 5, p. 225.
[2]) Tafel u. Max Stern, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, p. 2224 (1900).
[3]) Thomas B. Baillie u. J. Tafel, daselbst 32, p. 78 (1899).
[4]) Tafel u. Stern, ebenda 33, p. 2236 (1900).
[5]) J. Tafel u. K. Eckstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, p. 3274 (1901).

Beide sind kristallinisch und riechen nach Kampfer; das eine schmilzt bei 230° bis 232° und siedet bei 295° (762 mm), das zweite kristallisiert mit 1 H^2O, schmilzt bei 225° und siedet bei 307 bis 308° (757 mm).

Harnsäure, $C^5H^4N^4O^3$ =

```
    HN—CO
    |   |
    OC  C—NH\
    |   ||    >CO,
    HN—C—NH/
```

geht bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung in Puron, Isopuron und Tetrahydroharnsäure[1]) über.

Methylharnsäure, $C^5H^3(CH^3)N^4O^3$; Dimethylharnsäure, $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^3$; Trimethylharnsäure, $C^5H(CH^3)^3N^4O^3$, Tetramethylharnsäure, $C^5(CH^3)^4N^4O^3$, liefern bei der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure die entsprechenden Methylpurone[2]).

Puron, $C^5H^8N^4O^3$ =

```
    HN—CH²
    |   |
    OC  CH—NH\
    |         >CO.
    HN—CH—NH/
```

Darstellung[1]). Die Harnsäure darf keine metallischen Verunreinigungen enthalten; man reinigt sie durch Lösen in 95 %ige Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in heißes Wasser. 30 g reiner Harnsäure werden in 270 ccm 75 %iger Schwefelsäure bei 120 bis 130° gelöst, die Flüssigkeit wird abgekühlt und mit derselben Säure auf 300 ccm verdünnt. Sie wurde unter Verwendung eines präparierten Bleibechers von 104 mm Durchmesser und 18 cm Höhe als Kathode und einer Tonzelle von 80 mm äußeren Durchmesser als Anodenraum (Anodenflüssigkeit 60%ige Schwefelsäure) mit 36 A. reduziert; Klemmenspannung 7 Volt. Die Flüssigkeit schäumt stark. Durch Anoden- und Kathodenraum der Zelle sind Röhren gelegt, die unausgesetzt von —5° kalter Salzlösung durchflossen werden und den Zellinhalt auf 12 bis 15° C. halten. Nach 3¾ Stunden ist die Reduktion beendet, was man daran erkennt, daß eine Probe in dem fünffachen Volum Wasser keine Fällung gibt. Das aus 60 g Harnsäure stammende Produkt wird in 1500 g eines Gemisches von Eis und Wasser gegossen, allmählich unter guter Kühlung mit 1500 g reinem, gut zerriebenem Bariumkarbonat versetzt und unter häufigem Umschütteln 18 Stunden stehen gelassen. Dann wird das Filtrat mit Baryt genau neutralisiert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Nach dem Waschen mit Eiswasser erhält man ein Gemisch von Puron und Isopuron, das durch Kristallisation aus Wasser getrennt wird.

Puron löst sich in 4½ Teilen kochenden Wassers und kristallisiert daraus in kleinen, teilweise drusig vereinigten Nädelchen, die gegen 250° sich zersetzen.

Isopuron, $C^5H^8N^4O^3$, entsteht neben Puron und wird dem Rohprodukt durch 10%ige Natronlauge entzogen, da es im Gegensatz zu Puron mehr saure Eigenschaften zeigt; es ist kristallinisch.

Tetrahydroharnsäure,

```
    HN—CH²
    |   |
    OC  CH.NH.CO.NH² (?),
    |
    HN—CO
```

entsteht mitunter neben Puron und Isopuron, am relativ reichlichsten, wenn man die Harnsäure mit niederer Stromkonzentration in hochprozentiger (80 %) Schwefelsäure reduziert.

---

[1]) Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 258.
[2]) Derselbe, ebenda **34**, p. 279.

Sie bildet glasglänzende Kriställchen, die bei 212 bis 213° unter Abgabe von Kohlendioxyd und Ammoniak schmelzen [2]).

3-Methylpuron, $C^6H^{10}N^4O^2$, aus δ-3-Methylharnsäure, bildet glänzende Nadeln, die sich etwa bei 260° zersetzen. Daneben entsteht 3-Methylisopuron, $C^6H^{10}N^4O^2 + 2H^2O$, in biegsamen Nadeln [1]).

1,3-Dimethylpuron, $C^7H^{12}N^4O^2$, aus 1,3-Dimethylharnsäure, sintert bei 224°, ist bei 240° geschmolzen [1]).

3,9-Dimethylpuron, $C^7H^{12}N^4O^2$, aus 3,9-Dimethylharnsäure; Kristalle [2]).

7,9-Dimethylpuron, $C^7H^{12}N^4O^2$. Glasglänzende Kristalle [1]).

1,3,7-Trimethylpuron, $C^8H^{14}N^4O^2$, aus 1,3,7-Trimethylharnsäure (Hydroxykoffein), schmilzt bei 209° [1]).

Tetramethylpuron, $C^9H^{16}N^4O^2$, aus Tetramethylharnsäure, schmilzt bei 170° und ist mit geringer Zersetzung destillierbar [1]).

2. Aromatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Benzol, Phen, Benzen, C^6H^6. Bei Einwirkung elektrisch glühender Metalldrähte auf Benzol entstehen nach Löb u. a. Diphenyl und Diphenylbenzol (?) [3]); Induktionsfunken erzeugen in einem Gemisch von Benzol mit Wasserstoff (100 : 25000) nach Berthelot [3]) Diphenylendiamin (?). Läßt man durch flüssiges Benzol Induktionsfunken überspringen, so entweicht ein Gas, welches 42 bis 43% Acetylen und 57 bis 58% Wasserstoff enthält [4]). Die Elektrolyse einer alkoholischen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Benzol liefert Hydrochinon [5]), $C^6H^4(OH)^2$, nicht, wie Renard [6]) annahm, Isobenzoglykol, $C^6H^6(OH)^2$. Das fanden Gattermann und Friedrichs [5]) auf folgende Weise: Sie lösten 20 ccm Benzol in 65 ccm Alkohol, welcher mit 15 ccm eines gleichvolumigen Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser versetzt war und leiteten dadurch zwei Tage lang einen Akkumulatorenstrom, welcher 6 Volt Spannung besaß. Aus dem braun gefärbten Reaktionsgemische wurde der Alkohol und das Benzol auf dem Wasserbade verjagt; der nicht flüchtige Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser von harzigen Produkten durch Filtration befreit und bis zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Die filtrierte Lösung wurde dann mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Aethers einen halbfesten Rückstand, der nach dem Trocknen etc. als Hydrochinon sich charakterisieren ließ.

Die Ueberführung des Benzols in p-Dioxybenzol ist freilich keine

---

[1]) Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, p. 279.
[2]) Derselbe, ebenda 34, p. 258.
[3]) Löb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, p. 915 (1901); Berthelot, Ann. chim. phys. II, p. 35 (1897).
[4]) Destrem, Bull. Soc. chim. Paris 42, p. 267.
[5]) Gattermann u. Friedrichs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1942.
[6]) Renard, Compt. rend. 91, p. 175 (1880).

glatte, denn aus 20 ccm Benzol wurden im günstigsten Falle ca. 2 g rohes Hydrochinon erhalten.

Toluol, Methylbenzol, Methylphen, $C^7H^8 = C^6H^5CH^3$. Läßt man durch flüssiges Toluol Induktionsfunken durchschlagen, so entweicht ein Gas, welches 23 bis 24 % Acetylen und 76 bis 77 % Wasserstoff enthält[1]; bei der Elektrolyse einer alkoholischen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Toluol entstehen Benzaldehyd und Phenose, $C^6H^6(OH)^6$ [2]. Bei der Elektrolyse in alkoholischer Schwefelsäure entstanden Benzoësäure, p-Sulfobenzoësäure, Bittermandelöl (?) und Benzoësäureester (?) [3].

Naphtalin, Naphtalen, Naphten, $C^{10}H^8$, geht bei der elektrolytischen Oxydation in einer mit Platin- oder Bleisuperoxydelektroden versehenen, mit H^2SO^4 versetzten Acetonlösung in Naphtochinon über[4].

Nitro- und Amidoverbindungen.

Von allen Klassen der aromatischen Verbindungen sind die Nitrokörper am eingehendsten untersucht; und das ist bei der Wichtigkeit derselben und ihrer Reduktionsprodukte sehr erklärlich.

So zeigt schon das deutsche Reichspatent Nr. 21131, daß Kendall das Nitrobenzol mit Hilfe des elektrischen Stromes unter Anwendung einer oszillierenden Elektrode in Anilin überführen konnte. Aber der Weg, der vom Nitrobenzol zum Anilin führt, geht eventuell an einer Reihe von Zwischenstationen vorbei, und so sehen wir, daß Häußermann und Elbs je nach den Bedingungen aus Nitrobenzol erhalten konnten Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Benzidin und endlich auch Anilin.

Ein auf den ersten Blick seltsames Ergebnis hatten die Versuche Gattermanns; löste er nämlich aromatische Nitrokörper in konzentrierter Schwefelsäure, so lieferte die Elektrolyse nicht nur Amidoverbindungen, sondern es wurde gleichzeitig das zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom zu Hydroxyl, und zwar ging die ganze Reaktion an der Kathode vor sich, so daß von einer Oxydation nicht die Rede sein konnte. Aus Nitrobenzol wurde p-Amidophenol, und dasselbe trat bei den Homologen ein.

Bei Nitrokörpern mit besetzter Parastellung treten recht verschiedene Reaktionen auf; entweder tritt das Gewöhnliche ein: die Hydroxylgruppe besetzt die Orthostellung; so geht

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2 & (1)\\ CH_3 & (4)\\ NH_2 & (6)\end{cases} \text{ über in } C_6H_2\begin{cases}NH_2 & (1)\\ OH & (2)\\ CH_3 & (4)\\ NH_2 & (5)\end{cases}$$

---

[1]) Destrem, Bull. Soc. chim. Paris **42**, p. 267.

[2]) Renard, Compt. rend. **91**, p. 175 (1880).

[3]) Merzbacher u. Smith, J. amer. chem. Soc. **22**, p. 723; K. Puls, Chem. Ztg. **25**, p. 263.

[4]) Panchaud de Bottens, Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 673 (1902).

oder es kommt zur Oxydation der Paragruppe; so wird aus

$$C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{CH_3\ (4)} \qquad C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{CH_2OH\ (4)}$$

oder endlich die in Parastellung befindliche Gruppe wird verdrängt; z. B. geht

$$C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{COOH\ (4)} \text{ über in } C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{OH\ (4)}$$

und ebenso

$$C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{Cl\ (4)} \text{ in } C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{OH\ (4)}.$$

Dieses letztere auffällige Verhalten scheint nur bei Nitroverbindungen mit negativen Paragruppen Platz zu greifen; wenigstens tritt es nicht in die Erscheinung bei p-Nitrophenol und p-Nitranilin, denn ersteres [1])

$$C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{OH\ (4)} \text{ liefert } C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{OH\ (4)}$$

und letzteres

$$C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{NH_2\ (4)} \text{ gibt } C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{NH_2\ (4)}.$$

Ebenso wie die Nitroverbindungen verhalten sich auch die Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine.

Da diese Bildung von Amidophenolen Gegenstand zahlreicher, wenn auch derzeit nicht ausgeführter Patente der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld ist, so soll darauf etwas näher eingegangen werden.

Gattermann gibt folgendes Arbeitsverfahren an [2]). Man löst die Nitrokörper unter Erwärmen je nach den Umständen in der 5 bis 10fachen Gewichtsmenge reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die erkaltete Lösung kommt in eine poröse Tonzelle und diese in ein etwas weiteres Becherglas, welches mit 75 bis 100%iger Schwefelsäure gefüllt ist. Als Elektroden dienen Platinbleche. Die Stromdichte beträgt auf 100 qcm 6 bis 12 A., die Spannung 5 bis 6 Volt. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 12 bis 24 Stunden. Eine Kühlung der sich erwärmenden Flüssigkeit ist unnötig, im Gegenteil bewirkt die Wärme nur einen schnelleren Reaktionsverlauf.

Die Gewinnung des Reaktionsproduktes [3]) richtet sich je nach den Umständen. In manchen Fällen, wie z. B. beim Nitrobenzol, scheidet sich schon während der Elektrolyse das Sulfat des Reaktionsproduktes in kristallisiertem Zustande aus. Man braucht dann nur den Inhalt der Tonzelle an der Saugpumpe über langfaserigem Asbest unter Anwendung einer Siebplatte abzufiltrieren und den mit konzentrierter Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag auf einem Tonteller abzupressen. Die direkte Abscheidung des Reaktionsproduktes erfolgt manchmal nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen an einem kühlen Orte. In einem derartigen Falle, wie z. B. beim ana-Nitrochinolin, gießt man nach beendeter Elektrolyse den Inhalt der Tonzelle in ein Becherglas und läßt dieses einige Zeit, mindestens über Nacht, im Keller oder besser im Eisschranke stehen. Die filtrierte schwefelsaure Lösung kann bei einer weiteren Reduktion zum Lösen des Nitrokörpers von neuem benutzt werden, wodurch die Ausbeute wesentlich erhöht wird.

Bei anderen Körpern scheidet sich das Reaktionsprodukt erst dann ab, wenn man die schwefelsaure Lösung mit Eis verdünnt. Man gibt dann auf 150 Teile Schwefelsäure zunächst 10 bis 20 Teile Eis hinzu und läßt einige Stunden im

---

[1]) Dorrance u. Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2350.
[2]) Gattermann, daselbst **26**, p. 1846 und **27**, p. 1927.
[3]) Cf. Elbs, Zeitschr. f. Elektr. **2**, p. 472.

Eisschrank stehen. Erfolgt keine Abscheidung eines festen Körpers, so werden noch 20 Teile Eis hinzugefügt. Auf diese Weise erhält man z. B. bei o- und m-Nitrobenzoësäure die entsprechenden Amidophenolderivate.

Wieder andere Körper scheiden auch unter diesen Verhältnissen sich nicht ab; dann verfährt man zunächst so, daß man die schwefelsaure Lösung mit ihrem 2 bis 4fachen Volum Wasser verdünnt, oder daß man sie auf die entsprechende Menge grob zerstoßenes Eis gießt. Die Reduktionsprodukte des p-Nitrotoluols und des o-Nitrochinolins scheiden sich auf diese Weise direkt in schön kristallisiertem Zustande ab.

Versagen alle diese Methoden, so muß man seine Zuflucht zum Neutralisieren nehmen. Dies führt am leichtesten zum Ziele, wenn man es mit Körpern von nur schwachsauren Eigenschaften zu tun hat. Man verdünnt dann die schwefelsaure Lösung mit ungefähr ihrem 10fachen Volumen Wasser und führt bis zur alkalischen Reaktion feste Kristallsoda hinzu. Die Reduktionsprodukte scheiden sich bei dieser Operation in manchen Fällen in festem Zustande ab, z. B. beim Bromnitrobenzol, Bromnitrotoluol, bei den meisten Nitrokarbonsäureäthern etc., in anderen Fällen bleibt die Substanz in der Flüssigkeit gelöst und muß mit Aether ausgeschüttelt werden, z. B. bei der m-Nitrobenzoësäure. Mitunter ist es zweckmäßiger, statt der Soda das Natriumbikarbonat zur Neutralisation zu verwenden. Auch kann man zunächst die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Soda und den Rest mit Bikarbonat neutralisieren.

Hat man es mit Reduktionsprodukten zu tun, welche in Wasser leicht löslich sind und sich mit Aether nicht ausschütteln lassen, so neutralisiert man die Schwefelsäure mit Calcium-, Baryum- oder am zweckmäßigsten mit Bleikarbonat. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung wird unter Umrühren an der Turbine so lange mit Bleikarbonat, das mit wenig Wasser angerührt ist, versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Man filtriert dann schnell an der Saugpumpe vom Bleisulfat ab, wobei man zuvor den Saugkolben mit verdünnter Salzsäure beschickt, um die leicht oxydierbaren Amidophenole möglichst schnell in ein beständiges Salz zu verwandeln. Durch Eindampfen der Lösung, welche das Chlorhydrat des Amidophenols enthält, gewinnt man so das reine Reduktionsprodukt. Sowohl beim Neutralisieren wie beim Eindampfen empfiehlt es sich, Kohlendioxyd in die Lösung zu leiten.

Wendet man Bleikarbonat an, so scheiden sich manchmal schon während des Eindampfens prächtige Kristalle aus der heißen Lösung ab; dieselben bestehen oftmals nur aus Bleichlorid; in diesem Falle läßt man die Lösung erkalten, filtriert vom Chlorblei ab und dampft darauf vollends ein.

In derselben Weise wie Nitrokohlenwasserstoffe werden auch Nitraniline und p-Nitrosoalkylaniline durch den elektrischen Strom in Diamidophenole übergeführt und nach einer der obigen Methoden isoliert [1]).

Die Erklärung dieser zunächst auffallenden Gattermannschen Reaktion ist darin zu suchen, daß die Reduktion der Nitrokörper zu Amidoverbindungen nicht in einer Phase verläuft, sondern daß intermediär Hydroxylaminderivate entstehen; die Richtigkeit dieser Ansicht ist mehrfach bewiesen; Gattermann gelang es, diese Zwischenprodukte in Form ihrer Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd zu isolieren [2]).

W. Löb [3]) erhielt Kondensationsprodukte von Hydroxylaminderivaten mit Formaldehyd, und Haber [4]) erhielt bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol bezw. Nitrotoluol in essigsaurer Lösung bei 20° direkt β-Phenylhydroxylamin bezw. Tolylhydroxylamin.

Der Uebergang dieser Hydroxylaminderivate in Amidophenole erklärt sich dann durch Umlagerung in einfacher Weise.

---

[1]) Farbenfabriken v. Bayer & Co., D.R.P. Nr. 78829 von 1893.
[2]) Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, p. 3034 ff.
[3]) W. Löb, Zeitschr. f. Elektr. **4**, p. 428.
[4]) Haber, daselbst **5**, p. 77.

Die Reduktion von Nitroverbindungen durch Elektrolyse läßt sich sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung ausführen; die erstere führt direkt nur zu Azoxy- und Azoverbindungen; die letztere zu Hydrazo- und Amidoverbindungen[1]). W. Löb hat folgende theoretische Erklärung für diesen Reaktionsverlauf gegeben[2]). In alkalischer Lösung — die in einer Tonzelle die Kathode umgibt — befinden sich freie Ionen, die den Stromtransport besorgen und nach Abgabe ihrer Ladungen in elektrisch neutrale Körper übergehen; diese freien Ionen sind Na- und OH-Ionen, aber verhältnismäßig wenig H-Ionen. Die an die Kathode gelangenden Na-Ionen haben das Bestreben, nach ihrer elektrischen Neutralisierung neue OH-Ionen zu bilden, welche sie entweder dem Wasser oder dem Nitrokörper entnehmen können. Das letztere ist das naturgemäße, weil andernfalls eine Reduktion der Nitroverbindungen in alkalischer Lösung überhaupt nicht eintreten würde. Werden nun in zwei Molekeln des Nitrokörpers alle Sauerstoffatome vom Stickstoff getrennt, so müssen die Komplexe R—N⟨ ⟩N—R am negativen Pole ihre elektrische Ladung abgeben und zu einem elektrisch neutralen Molekül zusammentreten, d. h. es muß ein Azokörper gebildet werden.

Werden aus zwei Molekeln des Nitrokörpers nur drei Sauerstoffatome unter Bildung von Natronlauge bezw. deren Dissoziationsprodukten losgelöst, so entsteht der Azoxykörper R—N—N—R (mit O an beiden N); bei Austritt von zwei Sauerstoffatomen aus zwei Molekeln Nitrokörper kommt es zur Bildung von Nitrosoverbindungen.

Es finden demnach diese Reduktionen in alkalischer Lösung ihre Erklärung durch das OH-Ionen zu bildende Vermögen des Natriummetalls. Sie führen stets nur zu Azoxy- und Azoverbindungen; erst wenn die eigentliche typische alkalische Reduktion beendet ist, wirkt erneut der aus Na + H^2O entwickelte Wasserstoff weiter reduzierend und führt dann zu Hydrazo- und Amidoverbindungen.

Die Reduktion in saurer Lösung ist charakterisiert durch die Wirkung der in ihr reichlich vorhandenen H-Ionen. Sie führt über die Nitrosoverbindung durch Wasseraufnahme zum Hydroxylaminderivat und über die Azoxy-, Azo- zu Hydrazo- und Amidoverbindungen — je nach den Versuchsbedingungen. In sehr schwach saurer, d. h. sehr wenig H-Ionen enthaltender Lösung wie Wasser bleibt die Reaktion bei den Hydroxylaminderivaten stehen; in der auch noch schwach dissoziierten essigsauren Lösung gelangt man gewöhnlich zum Hydrazokörper, während salz- und schwefelsaure Lösungen fast immer zu Amidoverbindungen führen, wenn nicht durch Umlagerungen das Reduktionsprodukt der weiteren reduzierenden Wirkung des Stromes entzogen wird.

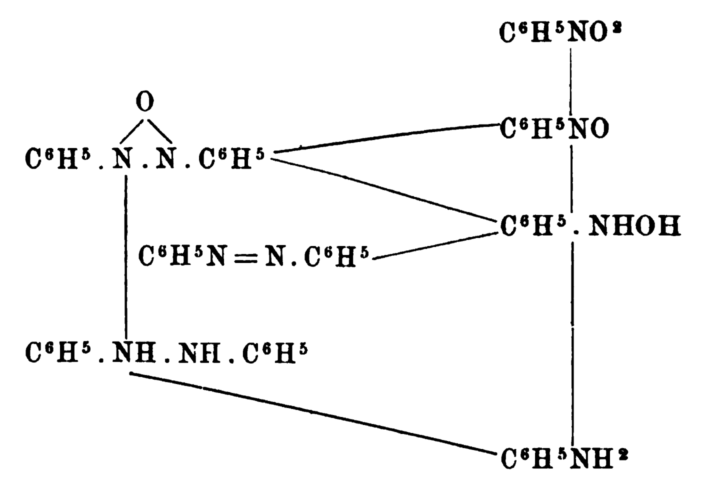
F. Haber[3]) hat die Abhängigkeit der sich bildenden Produkte vom Kathodenpotential festgestellt und im Anschluß an die gewonnenen Resultate folgende Reduktionsschemata aufgestellt:

---

[1]) Cf. den Abschnitt „Azoverbindungen", S. 639.
[2]) Löb, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 39.
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, p. 506.

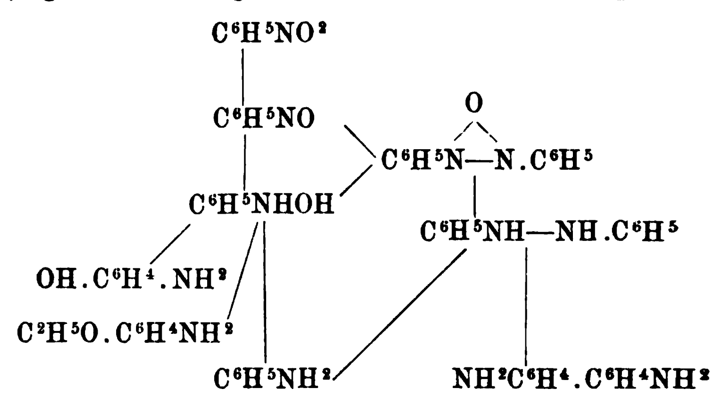
1. In alkoholisch-alkalischer Lösung.

(20 g Nitrobenzol, 40 g Aetznatron, 50 g Wasser, 350 g Alkohol.)



2. In alkoholisch-saurer Lösung.

(20 g Nitrobenzol, 30 g Schwefelsäure, 100 g Wasser, 800 g Alkohol.)



Für die praktische Durchführung dieser Reduktionen hat sich die Verwertung der Ueberspannung des Wasserstoffs an gewissen Metallelektroden als sehr brauchbar erwiesen. Böhringer & Söhne [1]) fügen der Kathodenflüssigkeit bei Anwendung von Kupfer, Eisen, Chrom. Blei, Quecksilber, Zinn [2]) als Kathodenmaterial eine geringe Menge von Salzen der jeweiligen Metalle zu und erzielen damit in den meisten Fällen einen Metallschwamm auf der Kathode, der eine erhöhte Ueberspannung bedingt. Nicht immer allerdings beruht die dadurch erzielte Wirkung, die zu 80—96 %igen Ausbeuten an Material und Strom führt, auf dieser Ueberspannung; bei manchen Metallen, wie

[1]) D.R.P. Nr. 117007.
[2]) D.R.P. Nr. 116942.

Kupferschwamm, Zinnschwamm(?), bewirkt dieses allein schon die Reduktion [1]).

In ähnlicher Weise fügen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Herstellung von Azoverbindungen der alkalischen Kathodenlauge Oxyde von Zink, Zinn, Blei etc. hinzu [2]).

Von seiner oben dargelegten Anschauung ausgehend, gelangt W. Löb [3]) zu Benzidinen, indem er die Nitroverbindungen zunächst in wässerig-alkalischer Lösung zu Azoxykörpern, diese dann weiter in saurer Lösung zu Hydrazokörpern reduziert, die sich sogleich zu Benzidinen umlagern. Die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Mer in Uerdingen am Rhein wählen die aus den Nitroverbindungen entstandenen Azoverbindungen, um sie in stark saurer Lösung zu Hydrazobenzol elektrolytisch zu reduzieren [4]). Die Anilinölfabrik A. Wülfing hat sich ebenfalls die Herstellung von Azoverbindungen und Benzidinen schützen lassen [5]).

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. besitzen das D.R.P. Nr. 127 727 und 141 535 zur Herstellung von Azoverbindungen.

Auch zum Ersatz der Diazogruppe durch Halogen ist der elektrische Strom herangezogen worden. Zu dem Zwecke verwenden E. Votocek und E. Zenisek statt des fertigen Gemisches von Kupfer mit Kupferchlorür die Elektrolyse einer Kupferchloridlösung mit Kupferkathode bei Gegenwart des Diazokörpers. So wurde Anilin in Chlorbenzol verwandelt, indem 50 g des ersteren mit 120 g Salzsäure und 38,5 g Natriumnitrit diazotiert wurden; dann wurden 170 g Kupfervitriol zugesetzt, worauf mit Kupferelektrode bei 1,6 A. pro Quadratdezimeter und 12 Volt unter Eiskühlung elektrolysiert wurde. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, das Phenol durch Natronlauge entfernt und dann 42 % der Theorie an Chlorbenzol und 11 % an Azobenzol erhalten. Wurde das Kupfersulfat durch Kupferchlorid ersetzt und ein großer Ueberschuß von Salzsäure verwendet, so stieg die Ausbeute an Chlorbenzol auf 71 % der Theorie.

Analog wurden Brombenzol, o-Chlortoluol, p-Chlortoluol, β-Chlornaphtalin dargestellt.

Die Technik verfolgt, wie zahlreiche Patentanmeldungen erweisen, alle diese Reaktionen mit lebhafter Aufmerksamkeit, ist aber bisher kaum von den chemischen Darstellungsmethoden abgegangen; diese hat sie in tadelloser, erprobter Weise in der Hand und führt sie in bewährter, noch dazu meist völlig amortisierter Apparatur aus, so daß sie eo ipso gegen die elektrochemischen Verfahren einen schwer zu erreichenden Vorsprung haben.

---

[1]) Chilesotti, Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 768 (1901).

[2]) D.R.P. Nr. 121 900.

[3]) D.R.P. Nr. 116 467.

[4]) D.R.P. Nr. 116 871; s. hierüber weiter D.R.P. Nr. 130 742; Bemerkungen dazu Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 788; Elbs und Silbermann, daselbst 7, p. 589; Häußermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, p. 380; Zeitschr. f. Elektroch. 5, p. 485 (1899).

[5]) D.R.P. Nr. 100 234 nebst Zusatz 108 427.

Nitrobenzol, $C^6H^5(NO^2)$,

ist eine gelbe, nach Bittermandelöl riechende, bei 209° unter 745 mm Druck siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,2002 bei 0°, die bei + 3° kristallinisch erstarrt.

Bei der elektrolytischen Reduktion in verdünnter Essigsäure bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur und Durchleiten von Wasserstoff entsteht β-Phenylhydroxylamin C^6H^5NHOH[1]) neben Azobenzol; ist bei der Reaktion im Kathodenraume Formaldehyd zugegen, so entsteht je nach der Spannung resp. Stromdichte p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol $\left[C^6H^4<{NHOH \atop CH^2OH}-H^2O\right]x$ oder Methylendi-p-Anhydroamidobenzylalkohol

$$\left[C^6H^2<{NH.C^6H^4.CH^2 \atop NH.C^6H^4.CH^2}>O\right]x$$

oder endlich Anhydro-p-Amidobenzylalkohol $\left[C^6H^4<{CH^2 \atop NH}\right]x$[2]);

ein Gemisch von Nitrobenzol und Benzaldehyd, in gleichen Gewichtsmengen Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zwischen Platinelektroden mit 5 bis 6 Volt und 1 bis 2 A. Stromdichte einen Tag lang elektrolysiert, gibt ein Kondensationsprodukt von Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd (Schmelzpunkt 108 bis 109°) $C^6H^5.N\overset{O}{—}CH.C^6H^5$, das sich beim Erhitzen mit Säuren in Benzaldehyd und p-Amidophenol spaltet und bei der Oxydation Nitrosophenol liefert[3]). Die Elektrolyse in konzentriert schwefelsaurer Lösung (20 g $C^6H^5NO^2 + 150 H^2SO^4$) führt zu Amidophenol (20 bis 25 g Rohsulfat) (vergl. S. 600). Ueber die Reduktion zu Azoxy-, Azo-, Hydrazo-, Amido-(Anilin)-Benzol siehe die Einleitung zu diesem Abschnitt. Bei der Elektrolyse alkoholisch-alkalischer Lösung von Nitrobenzol beobachtete Möller[4]) Karbylamin.

Elektrolysiert man eine Lösung von Nitrobenzol in Vitriolöl, so erhält man als Reaktionsprodukt p-Amidophenolsulfonsäure (s. S. 600), und zwar in folgender Weise:

50 Teile Nitrobenzol werden in 200 Teilen konzentrierter Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gelöst; in diese Lösung wird eine Platinelektrode von großer Oberfläche und eine poröse Tonzelle, worin konzentrierte Schwefelsäure und eine kleine Platinelektrode sich befinden, eingeführt. Das äußere Gefäß wird mit einem Asbestmantel umgeben und ein Strom von ca. 3 A. und 5 Volt Spannung während 15 Stunden durch die Lösung geleitet, welche sich auf 80 bis 90° erwärmt; die Flüssigkeit färbt sich sehr schnell tief blau. Der Inhalt der Tonzelle wird allmählich stark rauchend und sein spezifisches Gewicht steigt bis auf 1,94 (gemessen bei 20°), indem offenbar das Ion SO^4 gespalten wird in SO^3 und O und das Trioxyd sich in der Schwefelsäure auflöst. Zweckmäßig gibt man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zu, um den Widerstand herabzumindern.

Nach Beendigung der Elektrolyse verdünnt man das Reaktionsprodukt mit 3 bis 4 Teilen Wasser und filtriert die ausgeschiedene, grünlichschwarze Masse ab.

---

[1]) F. Haber, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 77.

[2]) W. Löb, daselbst 4, p. 428 u. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, p. 2037 (1901); D.R.P. Nr. 96500.

[3]) Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, p. 3040.

[4]) Joh. Möller, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 463 (1899).

behandelt dieselbe mit Natronlauge, filtriert vom ungelösten Schwefel und Kohle ab und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure. Es scheidet sich dabei ein bläulichweißer, atlasglänzender Niederschlag aus, welchen man durch Wiederauflösen in Alkali, Fällen mit Säure und Umkristallisieren aus viel heißem Wasser reinigt.

So erhält man 30 Teile wasserfreie p-Amidophenol-o-sulfosäure, d. i. 40 % der Theorie.

m-Dinitrobenzol, $C^6H^4N^2O^4 = C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{NO^2\ (3)}$,

kristallisiert in dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 91°, die bei 297° unzersetzt destillieren.

Wird die Elektrolyse des m-Dinitrobenzols nach Gattermann[1]) ausgeführt, so erstarrt das Reaktionsprodukt nach längerem Stehen an einem kühlen Orte zu bräunlich gefärbten Kristallen, welche in heißem Wasser gelöst und bis zur Trübung mit erwärmtem Alkohol versetzt werden. Beim Erkalten scheiden sich lange, farblose Kristallnadeln ab. Man erhält o-p-Diamidophenol[1])[2]), $C^6H^3(NH^2)^2OH$.

p-Chlornitrobenzol, $C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{Cl\ \ (4)}$,

kristallisiert in rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 83°, die bei 242° destillieren.

Durch elektrolytische Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure geht es in p-Amidophenolsulfosäure über[3]) (vergl. S. 600).

m-Bromnitrobenzol, $C^6H^4<^{Br\ (1)}_{NO^2\ (3)}$, wird durch elektrolytische Einwirkung in Bromamidophenol, $C^6H^3\begin{cases} NH^2 & (1) \\ Br & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, übergeführt[4]).

o-Nitrotoluol, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{NO^2\ (2)}$,

ist ein bei 218° siedendes Oel, welches im Kältegemisch zu bei + 10,5° schmelzenden Kristallen erstarrt. Sein spez. Gew. ist = 1,168 bei 15°.

Durch Reduktion nach Haber (s. Nitrobenzol) entsteht o-Tolylhydroxylamin. Ein Kondensationsprodukt desselben mit Benzaldehyd entsteht unter den bei Nitrobenzol angegebenen Bedingungen.

Wird dasselbe in alkalischer Lösung unter Anwendung einer Eisenkathode mit Strömen von 7 bis 9 A. pro Quadratdezimeter Dichte elektrolysiert, so geht es in Hydrazotoluol über[5]).

Nimmt man die Reaktion unter sonst gleichen Umständen in schwefelsaurer Lösung und mit einer Platinkathode vor, so erhält man o-Tolidinsulfat neben etwas o-Toluidinsulfat[5]).

Elektrolysiert man nach Gattermann[6]), so scheidet sich allmählich ein schön kristallisierendes Reaktionsprodukt aus, welches eine Sulfosäure des Amidokresols $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH_2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$ darstellt. Diese Sulfosäure, $C^6H^2(CH^3).(OH).(NH^2).(HSO^3)$, ist in Wasser schwer

---

[1]) Abresch und Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1848.
[2]) D.R.P. Nr. 75260 vom 7. Febr. 1893.
[3]) Clement und Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 2351.
[4]) Heider und Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1931.
[5]) Häußermann, Chem. Ztg. 17, p. 129 u. 209.
[6]) Abresch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1929.

löslich, lässt sich jedoch aus einer konzentrierten Natriumacetatlösung umkristallisieren und bildet dann farblose Nadeln.

Bei der elektrolytischen Oxydation in essig-schwefelsaurer Lösung unter Anwendung eines Diaphragmas, Platins als Anode und Nickels als Kathode entsteht o-Nitrobenzylalkohol. (Ausbeute: Aus 15 g Nitrotoluol 3 g Alkohol)[1].

m-Nitrotoluol, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<{CH^3 \ (1) \atop NO^2 \ (3)}$,

siedet bei 230 bis 231°; kristallisiert schmilzt es bei 16°;

es geht bei der Elektrolyse in 1,3,6-Amidokresol, $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \ (1) \\ NH^2 \ (3) \\ OH \ (6) \end{cases}$,

über; mitunter bildet sich auch eine Sulfosäure desselben[2]. Rohde erhielt durch elektrolytische Reduktion[3] m-Azotoluol und m-Hydrazotoluol; durch elektrolytische Oxydation entsteht nach Pierron[1] unter den bei der o-Verbindung angegebenen Bedingungen m-Nitrobenzaldehyd (aus 10 g Nitrotoluol 2 g Aldehyd).

Die Elektrolyse von m-Nitrotoluol und Benzaldehyd in schwefeleisessigsaurer Lösung führt (s. o.) zu dem Kondensationsprodukt $CH^3.C^6H^4N—CH.C^6H^5$ (mit O-Brücke zwischen N und CH) (Schmelzpunkt 95 bis 96°), aus dem durch Oxydation m-Nitrosotoluol hervorgeht.

p-Nitrotoluol, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<{CH^3 \ (1) \atop NO^2 \ (4)}$,

bildet große, rhombische Kristalle, die bei 54° schmelzen und bei 238° destillieren.

Bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung mit Platinkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 A. pro Quadratdezimeter entsteht p-Toluidinsulfat[4]) (s. o.).

Arbeitet man in alkalischer Lösung mit einer Blei- oder Quecksilberkathode und Strömen von 1 bis 2 A. pro Quadratdezimeter, so erhält man p-Azoxytoluol und p-Azotoluol[5] (s. o.). Die Elektrolyse in Mischung mit Benzaldehyd (s. o.) führt zum Kondensationsprodukt $CH^3.C^6H^4.N—CH.C^6H^5$ (mit O-Brücke zwischen N und CH) (Schmelzpunkt 123 bis 124°) und durch dessen Oxydation zum p-Nitrosotoluol. Elektrolysiert man eine Mischung von p-Nitrotoluol mit Formaldehyd und Salzsäure, so entstehen Dimethyltoluidin und Trimethylentritoluidin[6].

Wird die Elektrolyse nach Gattermann ausgeführt, so entsteht Nitroamido-o-Benzyltoluol in glatter Reaktion, welches in derben. orangeroten Kristallen vom Schmelzpunkt 119° kristallisiert und ein prächtiges Sulfat in blendend weißen Nadeln bildet[7]. Die Entstehung

---

[1]) P. Pierron, Bull. soc. chim. Paris III, **25**, p. 852.
[2]) Gattermann und Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1930.
[3]) Rohde, Zeitschr. f. Elektr. **5**, p. 322.
[4]) Häußermann, Chem. Ztg. **17**, p. 129 u. 209.
[5]) Elbs, Chem. Ztg. **17**, p. 209.
[6]) E. Göcke, Zeitschr. f. Elektr. **9**, p. 472 (1903).
[7]) Gattermann u. Koppert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1852 u. 2810.

dieses Körpers wird so erklärt, daß sich zunächst Tolylhydroxylamin bildet, welches sich zu Amidobenzylalkohol $C^6H^4<^{CH^2OH}_{NH^2}$ umlagert und darauf unter dem Einflusse der Schwefelsäure sich mit einem Mol. p-Nitrotoluol unter Wasseraustritt kondensiert, wie folgende Gleichung erläutert:

$$C^6H^4<^{CH^2OH}_{NH^2} + C^6H^4<^{CH^3}_{NO^2} = C^6H^4<^{CH^2\diagdown}_{NH^2} C^6H^3<^{CH^3}_{NO^2} + H^2O.$$

Man kann diese Verbindung auffassen als Nitroamidophenyltolylmethan, $NH^2.C^6H^4 - CH^2 - C^6H^3<^{CH^3}_{NO^2}$; dasselbe geht bei weiterer elektrolytischer Reduktion schließlich in Diamidophenyltolylmethan über[1]).

Um den erstgenannten Körper darzustellen, wird p-Nitrotoluol in der sechs- bis achtfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die erhaltene Lösung an der Kathode reduziert, so lange bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen kristallinischen Niederschlag gibt, der sich beim Erwärmen in Wasser vollkommen löst. Durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Niederschlages erhält man das Sulfat, welches aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln kristallisiert. Durch Erwärmen mit Alkalien erhält man daraus die freie Base, die oben beschrieben ist.

Durch elektrolytische Oxydation in essig-schwefelsaurer Lösung entsteht p-Nitrobenzylalkohol[2]), $C^6H^4<^{CH^2OH\ (1)}_{NO^2\quad (4)}$.

o-p-Dinitrotoluol, $C^7H^6N^2O^4 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2), \\ NO^2 & (4) \end{cases}$

kristallisiert in langen, monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 70,5°.

Die Elektrolyse in Schwefelsäure ergibt 1,2,4,5-Diamidokresol, $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, in breiten Nadeln, welche unter Bräunung bei 170° schmelzen.

Da das Gelingen dieser Reduktion vom Einhalten bestimmter Bedingungen abhängig ist, so sei die Methode kurz erläutert[3]).

Man muß nämlich die Elektrolyse in der Wärme, und zwar auf dem Wasserbade vornehmen; es scheiden sich dann nach ein- bis zweitägigem Stehen des Reaktionsproduktes Kristallnadeln ab, jedoch in nicht sehr reichlicher Menge; man saugt dieselben über Asbest ab und löst im Filtrate neue Mengen Dinitrotoluol. So verbessert man die Ausbeute erheblich. Das gereinigte Sulfat bildet farblose, derbe Kristallnadeln, welche sich an der Luft etwas bräunlich färben, während ihre wässerige Lösung durch Oxydationsmittel irgend welcher Art intensiv violettrot gefärbt wird. Um daraus das freie Diamidokresol zu gewinnen, erwärmt man das Salz mit einer konzentrierten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium; dabei scheidet sich die Base in breiten Nadeln ab, die schnell an der Saugpumpe abfiltriert, mit etwas schwefliger Säure, darauf mit Alkohol und Aether gewaschen werden, worauf man sie schließlich auf Ton und zwischen Filtrierpapier abpreßt.

---

[1]) D.R.P. Nr. 75261 von 1893.

[2]) Elbs, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 522.

[3]) Gattermann und Abresch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. p. 1848.

In 30%iger Schwefelsäure suspendirt, wird das Dinitrotoluol an Bleielektroden bei 90 bis 95° mit 4 bis 5 A. zu Dinitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 180°; aus 5 g wurden 1,5 g Säure gewonnen)[1].

2,4,6-Trinitrotoluol, $C^7H^5N^3O^6 = C^7H^5 \begin{cases} NO^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \\ NO^2 & (6) \end{cases}$ geht in 2,4,6-Trinitrobenzoësäure über, doch ist die Ausbeute schlecht[1].

p-Brom-o-Nitrotoluol, $C^7H^6BrNO^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2), \\ Br & (4) \end{cases}$

kristallisiert in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 45,5° und siedet bei 256 bis 257°.

Man elektrolysiert nach Gattermann und neutralisiert das stark verdünnte Reaktionsprodukt[2]) durch Soda, wodurch sich in guter Ausbeute Bromamidokresol, $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ Br & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$

ausscheidet, welches durch Kristallisation aus Alkohol oder Eisessig in Form farbloser, breiter Nadeln vom Schmelzpunkt 215° erhalten wird; bereits unterhalb des Schmelzpunktes tritt starke Dunkelfärbung ein.

p-Brom-m-Nitrotoluol, $C^7H^6BrNO^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (3), \\ Br & (4) \end{cases}$

bildet Nadeln, die bei etwa 30° schmelzen und bei 255 bis 256° destillieren.

Durch Elektrolyse wird daraus Bromamidokresol,

$$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (3) \\ Br & (4)' \\ OH & (6) \end{cases}$$

welches aus Alkohol in farblosen Nadeln kristallisiert, die bei 180° schmelzen[2].

Nitro-p-Xylol, $C^8H^9NO^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (2), \\ NO^2 & (4) \end{cases}$

kristallisiert in langen hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 29° und siedet bei 258° unter geringer Zersetzung.

Bei der Elektrolyse in Schwefelsäure entsteht Amidoxylenolsulfat[2]), welches sich nach längerem Stehen des Reaktionsproduktes ausscheidet; schneller kommt man durch Neutralisieren mit Soda zum Ziele, wodurch man das Amidoxylenol, $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ CH^3 & (4)' \\ OH & (5) \end{cases}$ in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 238° erhält. Die Reduktion in Mischung mit Benzaldehyd (s. Nitrobenzol) führt zum Kondensations-

---

[1]) F. Sachs und R. Kempf, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, p. 2704 (1902).
[2]) Gattermann und Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1931.

produkt $(CH^3)^2.C^6H^3N{-}CH.C^6H^5$ (Schmelzpunkt 129 bis 130°), das über O verbrückt, durch Oxydation in das in geschmolzenem Zustande grüne Nitroso-p-Xylol übergeht.

o-Nitrobenzolsulfonsäure, $C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{HSO^3\ (2)}$,

liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung mit Nickeldrahtnetzelektrode 88% der theoretischen Ausbeute an o-Amidobenzolsulfonsäure neben sehr wenig Benzidin-o-Disulfonsäure [1]).

m-Nitrobenzolsulfosäure, $C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{HSO^3\ (3)}$,

bildet große, flache, zerfließliche Blätter. Die freie Säure ist schwer zu erhalten, man unterwirft daher das Natriumsalz in konzentrierter Schwefelsäure der Elektrolyse, wobei man die Amidophenolsulfosäure,

$$C^6H^3\begin{cases}NH^2 & (1)\\ HSO^3 & (3),\\ OH & (4)\end{cases}$$

in silberglänzenden Kristallen gewinnt [2]).

p-Nitrobenzoldisulfonsäure, $C^6H^3<^{NO^2}_{(HSO^3)^2}$,

gibt bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Nickeldrahtnetzelektrode in theoretischer Ausbeute azobenzol-p-disulfonsaures Kalium, $(NC^6H^4)^2(KSO^3)^2.2^1/_4H^2O$. Bei in konzentrierterer Lösung vorgenommener weiterer Reduktion entsteht in farblosen, leicht wasserlöslichen Nadeln p-hydrazobenzoldisulfonsaures Kalium [1]).

o-Nitrotoluol-p-Sulfosäure, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ NO^2 & (2),\\ HSO^3 & (4)\end{cases}$ liefert bei der Elektrolyse Amidokresolsulfosäure, $C^6H^2\begin{cases}CH^3 & (1)\\ NH^2 & (2)\\ HSO^3 & (4),\\ OH & (5)\end{cases}$

die aus Natriumacetatlösung in breiten glänzenden Nadeln kristallisiert, welche sich beim Erhitzen zersetzen.

α-Nitronaphtalin, $C^{10}H^7NO^2$,

kristallisiert in langen, feinen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 56°, die bei 304° destillieren.

Werden 10 Teile α-Nitronaphtalin in 100 Teilen Aceton gelöst und darauf so viel Wasser zugesetzt, daß gerade eine Trübung auftritt, und wird diese Lösung einem Strome von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 A. Stromstärke auf 56 qcm Elektrodenoberfläche 15 Minuten lang ausgesetzt, so entsteht in geringer Menge Naphtylamin,

---

1) K. Elbs und Wohlfahrt, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 789 (1902).
2) Gattermann und Lockhart, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1938.

während der größte Teil in Nitrosostyrol, C^8H^7NO, welches feine, weißlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 57° bildet, übergeht[1]).

Eine auffällige Erscheinung beobachtet man, wenn man α-Nitronaphtalin und p-Chloranilin in gleichen Mengen in Aceton löst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und in den Stromkreis einschaltet. Dann nimmt die Temperatur sehr langsam zu — in 45 Minuten um 10° — und die Lösung färbt sich unter Trübung bräunlich, während eine Gasentwicklung an den Elektroden nicht wahrzunehmen ist. Nachdem der Strom unterbrochen und das Aceton verjagt ist, scheidet sich eine feste, braune, kristallinische Masse aus, die in Alkohol löslich ist und aus demselben mit Wasser in seidenartigen, gelbbraunen Nadeln ausfällt. Die Natur dieses Körpers ist noch nicht genügend aufgeklärt.

α_1-α_4-Dinitronaphtalin, $C^{10}H^6(NO^2)^2$, entsteht neben α_1-α_3-Dinitronaphtalin beim Nitrieren von Naphtalin.

Es bildet sechsseitige Nadeln vom Schmelzpunkt 216°, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Durch Elektrolyse geht es in Naphtazarin[2]) über.

α-Nitronaphtalinsulfosäure, $C^{10}H^6{<}^{NO^2}_{HSO^3}$, wird durch den Strom in Naphtylamin und namentlich in Hydrazonaphtalinsulfonsäure übergeführt[1])[3]).

p-Dinitrostilben, p-Dinitrotoluylen,

$$C^4H^{10}(NO^2)^2 = C^6H^4(NO^2)CH:CH.C^6H^4(NO^2)$$

liefert bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung p-Azoxystilben, in saurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür (nach Böhringers D.R.P. Nr. 116942) p-Diamidostilben $C^4H^{10}(NH^2)^2$[6]).

2,2-Dinitrodiphenyl, $C^{12}H^8N^2O^4 = NO^2.C^6H^4.C^6H^4NO^2$, wird elektrolytisch[4]) zu Phenazon, $C^{12}H^8N^2$, reduziert[5]).

p-Dinitrodibenzyldisulfonsäure, ${}^{NO^2}_{HSO^3}{>}C^6H^3CH^2{-}CH^2.C^6H^3{<}^{NO^2}_{HSO^3}$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung in p-Azodibenzyldisulfonsäure, in saurer Lösung in p-Diaminodibenzyldisulfonsäure über[6]).

Anilin, Amidobenzol, Aminophen, $C^6H^5.NH^2$, entsteht als Hauptprodukt der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol, wenn man dessen stark saure Lösung elektrolytisch reduziert (s. o.).

Das Anilin ist ein schwach riechendes Oel, welches bei 182° siedet und im Kältegemisch kristallinisch erstarrt.

Es ist sehr oxydabel und bildet dabei leicht Farbstoffe. Solche entstehen auch bei der elektrolytischen Oxydation. Sehr leicht entsteht Anilinschwarz bei der Elektrolyse stark schwefelsaurer Lösungen.

Durch Elektrolyse konzentrierter Anilinsulfatlösungen lassen sich Rosanilin, Safranin, Chrysanilin und p-Leukanilin herstellen[1]).

---

1) Voigt, Zeitschr. f. angew, Chem. 1894, p. 108.
2) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 79406.
3) S. auch Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1852.
4) Wohlfahrt, Journ. pr. Chem. **65**, p. 295 (1902).
5) Im Apparate von Elbs und Kopp, Zeitschr. f. Elektr. **5**, p. 109.
6) Elbs und Kremann, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, p. 417 (1903).

E. Rotondi[1]), welcher Anilin mit Ammoniak der Elektrolyse unterwarf, erhielt dabei Diazoverbindungen, Azoverbindungen und Amidoazoverbindungen.

Wird Anilindampf der Einwirkung von Induktionsfunken ausgesetzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Wasserstoff, Acetylen, Blausäure und Stickstoff[2]). Bei der Zersetzung mit elektrisch erhitzten Metalldrähten entstehen Diphenylamin, Carbazol u. a.[3]); bei der Elektrolyse in Chromisulfatlösung wird Chinon gebildet.

Acetanilid, $C^6H^5NH.COCH^3$, geht durch elektrolytische Reduktion, allerdings sehr unvollkommen, in Aethylanilin, $C^6H^5NH.C^2H^5$, über[4]).

m-Nitroanilin, $C^6H^6N^2O^2 = C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{NH^2\ (3)}$,

kristallisiert in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 110°; es destilliert bei 285° und hat das spez. Gew. 1,43.

Bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung entsteht in glatter Reaktion[5]) o-p-Diamidophenol, $C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (2). \\ NH^2 & (4) \end{cases}$

m-Nitrodimethylanilin, $C^8H^{10}N^2O^2 = C^6H^4(NO^2)N(CH^3)^2$,

bildet große, rote, monokline Säulen (aus Aether), die bei 60 bis 61° schmelzen und nicht ohne Zersetzung bei 280 bis 285° destillieren.

Bei der Elektrolyse in konzentrierter Schwefelsäure entsteht (Voigt, s. o.) Dimethyldiamidophenol, $C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ N(CH^3)^2 & (3); \\ OH & (4) \end{cases}$ dasselbe gibt ein in Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat, aus welchem man durch Natron die Lösung der freien Base erhält, die sich aber an der Luft schnell tief dunkelbraun färbt.

p-Nitranilin, $C^6H^6N^2O^2 = C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{NH^2\ (4)}$,

kristallisiert aus Wasser in langen gelben Nadeln, die bei 147° schmelzen; es ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, wodurch es sich von o- und m-Nitranilin unterscheidet.

Wird dasselbe in konzentrierter Schwefelsäure der elektrolytischen Reduktion unterworfen, so geht es in Paradiamidobenzol, $C^6H^4<^{NH^2\ (1)}_{NH^2\ (4)}$, über[6]).

Nitrosodiäthylanilin, $C^{10}H^{14}N^2O = C^6H^4(NO)N(C^2H^5)^2$,

entsteht aus Diäthylanilin, Alkohol, Salzsäure und Isoamylnitrit. Es bildet große grüne Prismen (aus Aether), die bei 84° schmelzen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

---

[1]) Atti d. R. d. Science d. Torino 39, p. 4. — Jahresber. für Chemie 1884, p. 270.

[2]) Destrem, Jahresber. für Chemie 1884, p. 272.

[3]) W. Löb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, p. 918 (1901).

[4]) Baillie und Tafel, daselbst 32, p. 68 (1899).

[5]) Gattermann und v. Olivekrona, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1849.

[6]) Clement und Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 2350.

Durch elektrolytische Reduktion entsteht p-Amido-m-Oxydiäthylanilin, $C^6H^3(NH^2)(OH)N(C^2H^5)^2$ (s. d.).

o-Toluidin, 2-Aminomethylphen, $C^7H^9N = C^6H^4<^{CH^3 (1)}_{NH^2 (2)}$ entsteht in geringer Menge, wenn o-Nitrotoluol in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure bei Anwendung einer Platinkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 A. pro Quadratdezimeter der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird [1]).

o-Toluidin ist eine bei 197° siedende, dem Anilin ähnliche Flüssigkeit.

p-Nitro-o-Toluidin, 4-Nitrotoluidin,

$$C^7H^8N^2O^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2), \\ NO^2 & (4) \end{cases}$$

bildet monokline Prismen vom Schmelzpunkt 107°.

Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Diamidokresol.

$$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$$

Die Reaktion ist besonders deshalb interessant, weil in dem Nitrotoluidin die Parastellung, in welche das Hydroxyl zu treten pflegt, besetzt ist; dasselbe nimmt daher die o-Stellung zur Nitrogruppe ein. Das folgende Schema erleichtert die Anschauung; aus

CH³ / NH² / NO² (Benzolring) entsteht CH³ / NH² / OH / NH² (Benzolring)

Acetyl-o-Toluidin, $CH^3.C^6H^4.NH.COCH^3$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in Aethyl-o-Toluidin [2]), $CH^3.C^6H^4.NH.C^2H^5$, über. Ausbeute 67,5%.

p-Toluidin, 4-Aminomethylphen, $C^7H^9N = C^6H^4<^{CH^3 (1)}_{NH^2 (4)}$ entsteht nach Häußermann bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitrotoluol. In Mischung mit Formaldehyd und Salzsäure führt die Elektrolyse zu der Base $(C^8H^9N)^x$ [3]).

Es kristallisiert in Blättchen, die bei 45° schmelzen und bei 198° destillieren.

o-Nitro-p-Toluidin, 2-Nitrotoluidin,

$$C^7H^8N^2O^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2), \\ NH^2 & (4) \end{cases}$$

kristallisiert aus Wasser in gelben, breiten, monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 77,5°.

---

1) Häußermann, Chem. Ztg. 17, p. 129 u. 209.
2) Baillie und Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, p. 68 (1899).
3) Göcke, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 473 (1903).

Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht dasselbe Diamidokresol, wie aus p-Nitro-o-Toluidin, denn[1])

$$C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2) \text{ geht über in } C_6H_2(CH_3)(NH_2)(OH)(NH_2)$$

m-Nitrodimethyl-p-Toluidin, $C^7H^{13}N^2O^2 = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\NO^2\\N(CH^3)^2\end{cases}$ geht im Kurzschlußelement in Dimethylbenzimidazol $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\N\\\ \ \|\\NCH\\\ \ |\\CH^3\end{cases}$

und Dimethyltoluylendiamin $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\NH^2\\N(CH^3)^2\end{cases}$ über. Die Reaktion wird durch Zugeben von Graphitpulver beschleunigt[2]).

Benzylamin, 1^1Aminomethylphen, $C^7H^9N = C^6H^5.CH^2.NH^2$, entsteht zu 43% der Theorie neben 12% Benzylanilin, $C^6H^5.CH^2.NH.C^6H^5$, und Anilin bei der elektrolytischen Reduktion von Benzaldehydphenylhydrazon, $C^6H^5.CH:N.NH.C^6H^5$, in essig-schwefelsaurer Lösung[3]); sowie bei der Elektrolyse von Benzonitril C^6H^5CN in alkohol-schwefelsaurer Lösung[4]). — Flüssig. Siedepunkt 185°.

α-Phenyläthylamin, 1^1Aminoäthylphen, $CH^3.CH(C^6H^5)NH^2$, wird durch Elektrolyse von Acetophenonoxim, $CH^3.C^6H^5C:NOH$, gewonnen[3]). — Siedepunkt 182 bis 185°.

ω-Phenyläthylamin, 1^2Aminoäthylphen, $C^6H^5.CH^2.CH^2NH^2$, wird durch elektrolytische Reduktion von Benzylcyanid, $C^6H^5CH^2CN$, in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung erhalten[4]). — Siedepunkt 197 bis 198°.

Benzhydrylamin, $(C^6H^5)^2CH.NH^2$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Benzophenonoxim, $(C^6H^5)^2.C:NOH$, in schwefelsaurer Lösung bei 25 bis 30° mit Quecksilberkathode. — Siedepunkt 299 bis 301°[3]).

Dimethylbenzylamin, $C^6H^5.CH^2.N(CH^3)^2$, entsteht in guter Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Dimethylbenzamid in Schwefelsäure. Siedepunkt 180 bis 181°[5]).

Bornylamin, $C^{10}H^{17}NH^2$, wird zu 72% der Theorie bei der Elektrolyse von Kampferoxim in 30%iger Schwefelsäure bei 25° mit Bleikathode gewonnen. — Schmelzpunkt 159 bis 161°, Siedepunkt (cor. 735 mm) 203 bis 204°[3]).

p-Diaminobenzol, p-Diamidobenzol, p-Phenylendiamin,

---

[1]) Gattermann u. v. Olivekrona, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1850.
[2]) J. Pinnow, Journ. pr. Chem. **63**, p. 352 (1901) u. **65**, p. 579 (1902).
[3]) J. Tafel u. Pfeffermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, p. 1510 (1902).
[4]) Felix B. Ahrens, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, p. 100 (1896).
[5]) Tafel und Baillie, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, p. 68 (1899).

$C^6H^8N^2 = C^6H^4<^{NH^2\ (1)}_{NH^2\ (4)}$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitranilin in konzentrierter Schwefelsäure [1]).

α-**Naphtylamin**, $C^{10}H^9N = C^{10}H^7NH^2$, wird aus α-Nitronaphtalin erhalten, wenn man dasselbe in 100 Teilen Aceton löst und diese Lösung mit so viel Wasser versetzt, daß sie anfängt trübe zu werden, und sie nun mit einem Strome von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 A. auf 56 qcm Elektrodenoberfläche etwa 15 Minuten elektrolysiert.

Es entsteht auch, wenn man α-Nitronaphtalinsulfosäure derselben Behandlung unterwirft [2]).

Das α-Naphtylamin bildet feine, flache Nadeln, die bei 50° schmelzen und bei 300° destillieren. Es zeigt einen unangenehmen Geruch.

Phenole.

Phenol, C^6H^5OH,

bildet große, rhombische Nadeln von eigentümlichem, anhaftendem Geruch. Es schmilzt bei 42,5 bis 43° und destilliert bei 178,5°.

Wird eine Lösung von Phenol in Kalilauge unter Anwendung von Kohleelektroden der Elektrolyse unterworfen, so entsteht 1. eine in Wasser leicht lösliche Säure $C^7H^6O^4$, die bei 93° schmilzt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird; und 2. eine in Wasser unlösliche amorphe schwarze Säure $C^{65}H^{48}O^{22}$, welche bei längerem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 90° in die amorphen Säuren $C^{44}H^{30}O^{15}$ und $C^{21}H^{20}O^8$ zerlegt wird.

Nimmt man die Elektrolyse des Phenols in Natronlauge vor, so wird die Säure $C^7H^6O^4$ ebenfalls gebildet, daneben aber entsteht eine amorphe Säure $C^{29}H^{20}O^8$, welche beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 60° in die Säuren $C^{17}H^{10}O^5$ und $C^{12}H^{10}O^3$ zerfällt [3]).

Unterwirft man die Lösung des Phenols in Kalilauge der Einwirkung von Wechselströmen, so entstehen bei 200° Salicylsäure und wenig Carbonyldiphenylenoxyd.

Ueber die Elektrolyse von Phenol bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren s. [4]).

Bei der Elektrolyse von Phenol in einer Lösung von Magnesiumbikarbonat und Magnesiumsulfat mit Wechselströmen erhielt Drechsel [5]) Phenylschwefelsäure, γ-Diphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Ameisensäure, normale Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. a.

Die Ausführung der Reaktion geschah in der Weise, daß eine gesättigte Lösung von Magnesiumbikarbonat mit dem gleichen Volum einer Lösung von Magnesiumsulfat versetzt und die Mischung mit Phenol gesättigt wurde. Etwa 400 ccm dieser Mischung wurden etwa 30 Stunden lang unter Abkühlung mit

---

1) Clement und Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2350.
2) Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 108.
3) Bartoli und Papasogli, Gazz. chim. ital. **14**, p. 103.
4) Heribert Zehrlant, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, p. 501 (1901).
5) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **29**, p. 229.

Wechselströmen elektrolysiert. Als Elektroden dienten große Platinbleche, zu je drei an einem Platinbarren befestigt und so ineinander geschoben, daß die Platten des einen Poles mit denen des anderen abwechselten. Die Ströme wurden von einer Siemensschen Wechselstrommaschine geliefert, welche in der Sekunde 7 bis 8 Umdrehungen machte. Da auf jede 8 Polwechsel kamen, wurde in jeder Sekunde die Stromrichtung ca. 60mal gewechselt.

Die Platinelektroden wurden dabei stark angegriffen und bedeckten sich allmählich mit einer dicken Kruste, welche Magnesia, Platinmohr und Platin in organischer Verbindung enthielt.

Die Bildung der Phenylschwefelsäure wird folgendermaßen erklärt:

I. $C^6H^5OH + HO.SO^2.OH + O = C^6H^5.O.O.SO^2.OH + H^2O$

II. $C^6H^5.O.O.SO^2.OH + H^2 = C^6H^5.O.SO^2.OH + H^2O$.

o-Nitrophenol, $C^6H^5NO^3 = C^6H^4<^{OH\ (1)}_{NO^2\ (2)}$,

kristallisiert in aromatisch riechenden, schwefelgelben Nadeln oder Prismen, die bei 44,27° schmelzen und bei 214° destillieren.

Wird seine Lösung in alkoholischer Kalilauge unter Anwendung einer Blei- oder Quecksilberkathode der Einwirkung von Strömen einer Dichte von 1 bis 2 A. pro Quadratdezimeter ausgesetzt, so geht es großenteils in o-Amidophenol, $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{NH^2\ (3)}$, über[1]); daneben entsteht eine braunrote unlösliche Substanz.

o-Nitroanisol, $C^7H^7NO^4 = C^6H^3(OCH^3)(NO^2)(OH)$,

ist eine bei 265° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt und dann bei + 9° schmilzt.

In alkalisch-alkoholischer Lösung unter Anwendung einer Eisenkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 A. auf 1 qdm elektrolysiert, geht es in Hydrazo- und Azoxyverbindungen über[2]).

m-Nitrophenol, $C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{OH\ (3)}$,

— Kristalle vom Schmelzpunkt 96°; Siedepunkt 194° bei 70 mm, mit Wasserdämpfen flüchtig —

wird in alkalischer Lösung mit Nickeldrahtnetzkathode in mäßiger Ausbeute zu m-Azophenol — gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 204° — in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mit Bleikathode zu m-Amidophenolsulfosäure, weiße unschmelzbare Nadeln, reduziert[3]).

p-Nitrophenol, $C^6H^5NO^3 = C^6H^4<^{OH\ (1)}_{NO^2\ (4)}$,

bildet farblose Nadeln oder monokline Säulen vom Schmelzpunkt 114°.

Die Elektrolyse führt dasselbe glatt in p-Amidophenol $C^6H^4<^{OH\ (1)}_{NH^2\ (4)}$, über[1]); in rauchender Salzsäure entsteht dabei in guter Ausbeute Dianilidochinonanil[4]).

o-p-Dinitrophenol, $C^6H^4N^2O^5 = C^6H^3\begin{matrix} OH\ (1) \\ NO^2\ (2) \\ NO^2\ (4) \end{matrix}$,

kristallisiert in gelblich weißen, rechtwinkeligen, gestreiften Tafeln aus Wasser, die bei 113 bis 114° schmelzen.

---

[1]) Elbs, Chem. Ztg. **17**, p. 210; Journ. f. prakt. Chem. **48**, p. 39.
[2]) Häußermann, Chem. Ztg. **17**, p. 129 u. 209.
[3]) E. Klappert, Zeitschr. f. Elektr. **8**, p. 791 (1902).
[4]) W. Löb, Zeitschr. f. Elektr. **6**, p. 441 (1900).

Bei der reduzierenden Einwirkung des elektrischen Stromes entsteht ein Gemenge von Amidonitrophenol, $C^6H^3(NO^2)(NH^2)(OH)$, Diamidophenol, $C^6H^3(NH^2)^2.OH$, und einem intermediären Produkte, welches mit karminroter Farbe in Lösung geht.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C^6H^3N^3O^7 = C^6H^2 \begin{cases} OH & (1) \\ NO^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \\ NO^2 & (6) \end{cases}$,

kristallisiert aus Wasser in hellgelben Blättern, aus Aether in zitronengelben. rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 122,5°. Schmeckt sehr bitter, ist giftig. bildet explosive Salze und färbt Seide und Wolle echt gelb.

Die Elektrolyse der Pikrinsäure in schwefelsaurer Lösung verläuft unregelmäßig und liefert Pikraminsäure, $C^6H^2 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \\ NO^2 & (6) \end{cases}$, und Diamidonitrophenol, $C^6H^2(NH^2)^2(NO^2)(OH)$. Triamidophenol wurde niemals gefunden[1]).

o-Amidophenol, Aminophenol, $C^6H^7NO = C^6H^5 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (2) \end{cases}$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrophenol in saurer wie in alkalischer Lösung.

Es bildet rhombische Schuppen vom Schmelzpunkt 170°, die sublimierbar sind und sich leicht braun färben.

p-Amidophenol, p-Aminophenol, $C^6H^7NO = C^6H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$, wird durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf p-Nitrophenol[1]), sowie auf Nitrobenzol (s. d.) in Schwefelsäure[2]) gewonnen.

Es bildet Blättchen, die unter Zersetzung bei 184° schmelzen und zum Teil unzersetzt sublimieren.

o-p-Diamidophenol, 2,4-Diaminophenol, $C^6H^8N^2O = C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$, entsteht durch elektrolytische Reduktion von o-p-Dinitrophenol[1]), sowie von o-p-Dinitrobenzol (s. d.) und m-Nitroanilin in konzentrierter Schwefelsäure[2]).

Die freie Base ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden, da sie äußerst leicht zersetzbar ist. Ihre Salze kristallisieren gut und werden in der Photographie angewendet.

Pikraminsäure, 4,6-Dinitro-2-Aminophenol, $C^6H^5N^3O^5 = C^6H^2 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \\ NO^2 & (6) \end{cases}$, wird bei der elektrolytischen Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Pikrinsäure erhalten[3]).

Sie bildet rote Nadeln oder monokline Säulen vom Schmelzpunkt 168 bis 169°.

---

1) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **43**, p. 45.
2) Gattermann und Koppert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1847
3) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **43**, p. 45.

Bromamidophenol, $C^6H^6NBrO = C^6H^3\begin{cases}NH^2 (1)\\ Br\ (3)\\ OH\ (4)\end{cases}$, bildet sich bei der Elektrolyse von m-Bromnitrobenzol in der Form des Sulfates, aus welchem die Base durch Natriumbikarbonat in Freiheit gesetzt wird[1]).

Dasselbe kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 163° unter Bräunung schmelzen.

1,3,6-Amidokresol, $C^7H^9NO = C^6H^3\begin{cases}CH^3 (1)\\ NH^2 (3)\\ OH\ (6)\end{cases}$, wird bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitrotoluol in Schwefelsäure gewonnen und aus dem Sulfate durch Natriumbikarbonat abgeschieden.

Es schmilzt bei 173°[1]).

Bromamidokresol, $C^7H^8BrNO = C^6H^2\begin{cases}CH^3 (1)\\ NH^2 (2)\\ Br\ (4)\\ OH\ (5)\end{cases}$, wird in guter Ausbeute bei der Elektrolyse von 1,2,4-Bromnitrotoluol in Schwefelsäure erhalten und aus dem Sulfat durch Soda abgeschieden.

Aus Alkohol oder Eisessig, in denen die Substanz ziemlich schwer löslich ist, erhält man sie in Form farbloser, breiter Nadeln, welche bei 215° schmelzen. Bereits unterhalb des Schmelzpunktes tritt jedoch starke Dunkelfärbung ein[2]). Das Bromamidokresol löst sich in kaustischen Alkalien, liefert bei der Destillation mit Eisenchlorid ein in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 106° kristallisierendes Bromtoluchinon und bildet ein Dibenzoat, $C^7H^8Br(NH.COC^6H^5)(O.COC^6H^5)$, welches aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 229° erhalten wird.

Bromamidokresol, $C^6H^2\begin{cases}CH^3 (1)\\ NH^2 (3)\\ Br\ (4)\\ OH\ (6)\end{cases}$, welches in derselben Weise aus 1,3,4-Bromnitrotoluol erhalten wird,

kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Bei der Destillation mit Eisenchlorid entsteht dasselbe Bromtoluchinon wie im vorigen Falle. Sein Dibenzoat, $C^7H^8Br(NH.COC^6H^5)(O.COC^6H^5)$, wird aus Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 200° gewonnen[1]).

Diamidokresol, $C^7H^{10}N^2O = C^6H^2\begin{cases}CH^3 (1)\\ NH^2 (2)\\ NH^2 (4)\\ OH\ (5)\end{cases}$, wird durch elektrolytische Reduktion von o-p-Dinitrotoluol (s. d.) dargestellt[2]).

Aus dem Sulfate wird die freie Base durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium abgeschieden. Dieselbe schmilzt unter Bräunung bei 170°.

Dasselbe Diamidokresol entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-p-Toluidin und von p-Nitro-o-Toluidin (s. d.) [3]).

---

[1]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1931.
[2]) Abresch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1848.
[3]) v. Olivekrona, daselbst **26**, p. 1850.

m-p-Dimethyldiamidophenol, $C^8H^{12}N^2O = C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ N(CH^3)^2 & (3), \\ OH & (4) \end{cases}$

erhält man, wenn man 20 Teile m-Nitrosodimethylanilin in 150 Teilen konzentrierter Schwefelsäure löst und so lange elektrolytisch reduziert, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natron nicht mehr die gelbroten Kristalle des Nitrosamins abscheidet. Die freie Base ist nicht dargestellt, da sich ihre wässerige Lösung sogleich an der Luft tief dunkelbraun färbt[1].

Das Chlorhydrat, $C^6H^3(NH^2)[N(CH^3)^2]OH, 2HCl$, kristallisiert in Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.

Das Diacetat, $C^8H^{10}N(NH.C^2H^3O)(O.C^2H^3O)$, wird mit Essigsäureanhydrid erhalten und bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 175°.

Das Dibenzoat, $C^8H^{10}N(NH.CO.C^6H^5)(O.COC^6H^5)$, kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 213 bis 214° schmelzen.

Amidoxylenol, $C^8H^{11}NO = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ CH^3 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, wird nach Heider (l. c.) aus Nitro-p-Xylol erhalten.

Es kristallisiert aus Alkohol in schwach gefärbten Nadeln, welche unter Zersetzung bei 238° schmelzen. Dasselbe geht durch Eisenchlorid in p-Xylochinon (Phloron) vom Schmelzpunkt 124° über.

p-Amido-m-Oxydiäthylanilin, Diäthyldiamidophenol, $C^{10}H^{16}N^2O = C^6H^3(NH^2)(OH)N(C^2H^5)^2$, wird durch elektrolytische Reduktion von Nitrosodiäthylanilin hergestellt.

Es werden 20 Teile Nitrosodiäthylanilin unter Kühlung in der fünf- bis zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und an der Kathode mit Strömen einer Dichte von 5 A. pro Quadratdezimeter reduziert. An der durch ein Diaphragma getrennten Anode befindet sich konzentrierte Schwefelsäure. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß eine Probe des Elektrolyten beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr die gelbe Farbe der Nitrosodiäthylanilinlösung zeigt[2].

Wegen der großen Löslichkeit und Zersetzlichkeit des entstandenen p-Amido-m-oxydiäthylanilins läßt sich dasselbe aus der sauren Lösung nur schwer isolieren. Die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit ist indessen direkt für Farbstoffzwecke verwendbar. Fügt man zu dieser Lösung z. B. α-Naphtylamin, so bildet sich Nilblau[3].

Ersetzt man unter Beibehaltung sämtlicher Arbeitsbedingungen die Nitrosoverbindung durch die gleiche Menge des Nitroderivates und reduziert so lange, bis eine mit Wasser verdünnte Probe beim Uebersättigen mit Ammoniak und kurzem Stehen an der Luft eine rein blaue Farbe annimmt, so erhält man dasselbe Resultat, wie bei Anwendung der Nitrosoverbindung.

Beim Ersatze des p-Nitroso- bezw. p-Nitrodiäthylanilins durch die Nitroso- bezw. Nitroderivate anderer alkylierter Aniline oder der alkylierten o-Toluidine oder deren Sulfosäuren erhält man in genau der gleichen Weise die entsprechenden p-Amido-m-Oxy-Alkylaniline oder -o-Toluidine bezw. deren Sulfosäuren. Dieselben lassen sich auch nur schwer isolieren.

---

[1]) Abresch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1932.
[2]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co, D.R.P. Nr. 81625.
[3]) D.R.P. Nr. 47375.

Charakteristisch für diese Reduktionsprodukte ist ihr Verhalten gegen Alkali, besonders gegen Ammoniak. Wenn man z. B. die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung des p-Nitrosodimethyl- oder Diäthylanilins mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so färbt sich die Lösung an der Luft tief blau und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende Kristalle des asym. Dimethyl- bezw. Diäthyldiamidochinoxazons[1]) aus. Der aus dem p-Amido-m-Oxy-Monomethyl-o-Toluidin, welches durch elektrolytische Reduktion von p-Nitroso-Monomethyl-o-Toluidin gewonnen wird, hergestellte Oxazonfarbstoff ist röter und scheidet sich schneller ab.

p-Amidophenolsulfosäure, $C^6H^7NSO^4 = C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ HSO^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, scheidet sich in reichlicher Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure, sowie von p-Chlornitrobenzol in Schwefelsäure aus.

Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und wird am besten aus einer verdünnten wässerigen Natriumacetatlösung umkristallisiert, woraus sie sich in Form silberglänzender Kristalle ausscheidet. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohre wird die Sulfogruppe abgespalten und p-Amidophenol erzeugt[2])[3]).

Amidokresolsulfosäure, $C^7H^9NSO^4 = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ HSO^3 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, welche wie die vorige Säure erhalten wird, bildet aus Natriumacetatlösung glänzende, breite Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen. Nach Abspaltung der Sulfogruppe durch Salzsäure resultiert as.-o-Amido-m-Kresol[2]).

Eine andere Amidokresolmonosulfosäure, $C^7H^9NSO^4 = C^6H^2 . (CH^3)(OH)(NH^2)(HSO^3)$, wird bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrotoluol gewonnen[4]). Dieselbe kristallisiert in farblosen Nadeln und liefert nach Abspaltung der Sulfogruppe durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das bei 170° schmelzende 1,2,5-Amidokresol, $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$.

Aristol, Dithymoldijodid, $\begin{matrix} C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \\ | \\ C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \end{matrix}$, wird nach einem Patent der Chem. Fabrik vorm. E. Schering erhalten, wenn ein Gemisch von 3 Teilen Thymol, 0,8 Teilen Soda, 7 Teilen Jodkalium und 200 Teilen Wasser elektrolysiert wird. Das Aristol scheidet sich im Anodenraume ab.

Dasselbe Verfahren hat gute Resultate ergeben bei jodierten Derivaten des β-Naphtols, des Resorcins, der Salicylsäure, des Carvacrols und anderer Phenole.

Phenylschwefelsäure, $C^6H^5O . SO^2 . OH$, — isomer mit Phenolsulfonsäure, $HO . C^6H^4 . HSO^3$, — entsteht bei der Einwirkung von Wechselströmen auf eine Lösung von Phenol (s. d.) in Magnesiumbikarbonat- und Magnesiumsulfatlösung[5]).

---

[1]) Möhlau, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, p. 1061.
[2]) Lockhart, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1938.
[3]) S. auch Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co., D.R.P.Nr. 81621 vom 20. Mai 1893.
[4]) Abresch, daselbst **26**, p. 1847 u. **27**, p. 1929.
[5]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **29**, p. 229.

Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig, sie zerfällt in wässeriger und alkoholischer Lösung rasch in Phenol und Schwefelsäure.

Amidonaphtolsulfosäure, $C^{10}H^9NSO^3 = C^{10}H^5(NH^2)(OH)(HSO^3)$, entsteht durch elektrolytische Reduktion von α_1-α_3-Nitronaphtalinsulfosäure; man löst 10 kg α_1-α_3-nitronaphtalinsulfosaures Natrium in 100 kg konzentrierter Schwefelsäure und elektrolysiert in früher erörterter Weise etwa 12 Stunden lang. Nach dieser Zeit ist der Zelleninhalt erstarrt, und man kann die Amidonaphtolsulfosäure durch Filtrieren über Asbest gewinnen.

Dieselbe ist in Wasser löslich, unlöslich in konzentrierter Salzsäure und läßt sich aus verdünnter Salzsäure in Form farbloser Nadeln kristallisiert erhalten. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich. Von Ammoniak wird sie mit gelber Farbe aufgenommen; die Färbung nimmt an der Luft tiefere Töne an. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Das Blei- und Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich[1]).

Amidonaphtolsulfosäure, $C^{10}H^9NSO^3 = C^{10}H^5(NH^2)(OH)(HSO^3)$

NH²

= SO³H [Naphthalinring],

OH

wird durch elektrolytische Reduktion von α_1-Nitronaphtalin-β_3-Sulfosäure erhalten. — Sie scheidet sich erst auf Zusatz von Eis nach längerem Stehen ab.

In konzentrierter Salzsäure unlöslich, kristallisiert sie aus verdünnter Salzsäure in farblosen Nadeln, die in Alkohol löslich sind und von Ammoniak mit gelber Farbe aufgenommen werden. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte; gibt aber mit Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung keine Niederschläge[1]).

Amidonaphtolsulfosäure, $C^{10}H^9NSO^3 = C^{10}H^5(NH^2)(OH)(HSO^3)$

NH²

= SO³H [Naphthalinring],

OH

wird durch elektrolytische Reduktion von α_1-Nitronaphtalin-β_4-Sulfosäure dargestellt und durch Eis abgeschieden. Sie bildet farblose Nadeln (aus Salzsäure), ist in Ammoniak mit gelber Farbe löslich und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Von Alkohol wird sie aufgenommen, doch etwas schwerer als die vorhergehende Säure[1]).

In derselben Weise sind auch Amidonaphtoldisulfosäuren durch elektrolytische Reduktion von α_1-Nitro-β_2-β_4-Naphtalindisulfosäure und α_1-Nitronaphtalin-β_2-β_3-Disulfosäure erhalten worden)[1].

γ-Diphenol, $C^{12}H^{10}O^2 = OHC^6H^4.C^6H^4OH$, entsteht ebenfalls

---

[1]) D.R.P. Nr. 81621.

bei der Elektrolyse von Phenol in Magnesiumsalzlösung durch Wechselströme[1]).

Es kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 270°, die in Schuppen sublimieren.

Brenzkatechin, o-Dioxybenzol, 1,2-Phendiol, $C^6H^6O^2 = C^6H^4<\begin{smallmatrix}OH\ (1)\\OH\ (2)\end{smallmatrix}$, wird aus Phenol in einer Mischung von Magnesiumbikarbonat- und Magnesiumsulfatlösung unter dem Einflusse von Wechselströmen gebildet[1]).

Es kristallisiert aus Benzol in breiten Blättern; aus Wasser in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, die bei 240 bis 245° destillieren. Reduziert leicht die Lösung edler Metalle, Fehlingsche Lösung etc.

p-Dioxybenzol, 1,4-Phendiol, Hydrochinon, $C^6H^6O^2 = C^6H^4<\begin{smallmatrix}OH\ (1)\\OH\ (4)\end{smallmatrix}$, entsteht neben Brenzkatechin durch Einwirkung von Wechselströmen auf Phenol in Magnesiumsalzlösung[1]), sowie durch Elektrolyse einer alkoholischen, schwefelsauren Lösung von Benzol (s. d.).

Bleisuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure oxydiert Benzol zu Chinon: $3PbO^2 + 3SO^4H^2 + C^6H^6 = 3PbSO^4 + C^6H^4O^2 + 4H^2O$.

Diese Reaktion gestaltet sich im elektrolytischen Bade zu einer kontinuierlichen, indem das an einer Blei- bezw. Bleisuperoxydanode in wässeriger Schwefelsäure bei Stromdurchgang entstehende Bleisuperoxyd im statu nascendi zur stetigen Oxydation von Benzol zu Chinon benutzt wird. Während des Stromdurchganges wird das Benzol in der dünnen Schwefelsäure durch starkes Rühren emulsionsartig verteilt. Das nach Beendigung der Operation größtenteils in dem überschüssigen Benzol gelöste Chinon kann man später im Kathodenraum desselben elektrolytischen Apparates mittels Blei- oder Zinkkathode in Hydrochinon überführen und an der Anode gleichzeitig wieder Benzol oxydieren[2]).

Wird eine wässerige Lösung des Hydrochinons, der eine geringe Menge von Schwefelsäure oder einer anderen leitenden Substanz zugesetzt ist, elektrolysiert, so scheiden sich an der Anode schnell prachtvolle grüne, metallglänzende, oft zolllange Nadeln von **Chinhydron**, $C^6H^4O^2 . C^6H^4(OH)^2$, ab[3]). Da das Reaktionsprodukt unlöslich ist und demgemäß der weiteren Stromwirkung sich entzieht, ist das Resultat der Elektrolyse des Hydrochinons dasselbe, gleichviel ob man Gleichstrom oder Wechselstrom anwendet.

Hydrochinon ist dimorph; aus wässeriger Lösung kristallisieren lange, hexagonale Prismen als stabile Form, während eine labile Form monokline Blättchen bildet. Hydrochinon schmilzt bei 169°; es schmeckt schwach süßlich, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Benzol und wird durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure etc. sehr leicht in Chinon übergeführt.

Thiophenol, $C^6H^6S = C^6H^5SH$, eine lauchartig riechende Flüssig-

---

[1]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **29**, p. 229.
[2]) Th. Kempf, D.R.P. Nr. 117251.
[3]) Liebmann, Zeitschr. f. Elektroch. **2**, p. 497 (1896).

keit vom Siedepunkt 172,5° und dem spez. Gew. 1,078 bei 24°, liefert bei der Elektrolyse an der Anode das Bisulfür, $(C^6H^5)^2S^2$ [1]).

Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Chinone.

Saligenin, o-Oxybenzylalkohol, Phenolmethylol, $C^7H^8O^2 = OH.C^6H^4.CH^2OH$, entsteht bei der Elektrolyse von Salicin[2])[3]). —

Es kristallisiert in rhombischen Tafeln oder kleinen Rhomboedern vom Schmelzpunkt 86° und sublimiert zum Teil schon bei 100°.

p-Nitrobenzylalkohol, $C^7H^7NO^3 = C^6H^4<^{CH^2OH\ (1)}_{NO^2\ \ \ (4)}$, entsteht an der Anode[4]), wenn man eine Lösung von 15 Gewichtsteilen p-Nitrotoluol in 80 Gewichtsteilen Eisessig, 15 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure und 7 Gewichtsteilen Wasser mit Strömen von 1 bis 2 A. auf 142,8 qcm Platinoberfläche und 3,5 bis 4,5 Volt Badspannung 10 bis 12 Stunden lang bei 100° elektrolysiert. Anoden- und Kathodenraum werden dabei durch eine Tonzelle getrennt und der letztere mit Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 spez. Gew. beschickt und als Kathode ein Nickeldrahtnetz verwendet. Nach Beendigung der Reaktion wird die dunkelbraune Anodenflüssigkeit mit Dampf destilliert, wobei außer Essigsäure das noch unveränderte p-Nitrotoluol und etwas p-Nitrobenzylalkohol übergehen; der Rückstand wird heiß durch ein nasses Filter gegossen und das rückbleibende Harz noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten kristallisiert der Nitrobenzylalkohol größtenteils aus. Aus der Mutterlauge wird durch Ausschütteln mit Aether der Rest des Alkohols, etwas p-Nitrobenzylacetat und noch eine schwerer lösliche Substanz gewonnen; die letztere bleibt als gelbes kristallinisches Pulver beim Extrahieren des Aetherrückstandes mit Alkohol zurück. Ausbeute: 1 bis 2 Teile unverändertes Nitrotoluol, 7 Teile p-Nitrobenzylalkohol, 0,1 bis 0,5 Teile des schwer löslichen Körpers und etwas Harz.

Der p-Nitrobenzylalkohol kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Er ist in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich.

Bemerkenswert ist, daß die elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols beim Alkohol stehen bleibt und nicht zur p-Nitrobenzoësäure führt.

p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol, Methylendi-p-anhydroamidobenzylalkohol, Anhydro-p-Amidobenzylalkohol s. S. 606.

Methylphenylkarbinol, $C^8H^{10}O = CH^3.CH(OH).C^6H^5$, entsteht an einer Bleikathode bei der elektrolytischen Reduktion von Acetophenon, in alkalischer wie in schwefelsaurer Lösung (vergl. S. 628)[5]).

Bei 202° siedende, farblose Flüssigkeit.

Benzhydrol, Diphenylkarbinol, $C^{13}H^{12}O = C^6H^5.CH(OH).C^6H^5$, wird in fast quantitativer Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion

---

[1]) Bunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, p. 911.
[2]) Tichanowitz, Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
[3]) G. Hostmann, Chem. Ztg. 17, p. 1099.
[4]) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 522.
[5]) Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 784 (1902).

von Benzophenon an einer Bleikathode in alkalischer Lösung gewonnen; in saurer Lösung ist die Ausbeute erheblich schlechter[1]).

Darstellung. Man verwende siedende Lösung von 30 g Benzophenon und 6 g kristallisiertem Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser als Kathodenflüssigkeit, als Kathode: Blei und als Anodenflüssigkeit: konzentrierte Sodalösung. Stromzufuhr: 10 A.-Stunden bei $D_{100} = 0,6$ A. Nach Beendigung der Reduktion wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol verdampft, das ausgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgedunstet.

Benzhydrol kristallisiert aus warmem Petroläther und schmilzt bei 67 bis 68°.

Phenyl-p-Tolylkarbinol, $C^{14}H^{14}O = C^6H^5 . \overset{(1)}{C}H(OH) . C^6H^4(\overset{(4)}{C}H^3)$, wird mit 80 bis 90%iger Ausbeute durch Reduktion an der Bleikathode von p-Phenyltolylketon in alkalischer, siedender Lösung erhalten; in saurer Lösung entsteht daneben das Pinakon[1]). Schmelzpunkt 52°.

Phenyl-m-Xylylkarbinol, $C^{15}H^{16}O = C^6H^5 . CH(OH)C^6H^3(CH^3)^2$, entsteht an der Bleikathode aus Phenyl-m-Xylylketon in alkalischer Lösung[1]), konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden.

Phenyl-α-Naphtylkarbinol, $C^{17}H^{14}O = C^6H^5 . CH(OH) . C^{10}H^7$, wird in befriedigender Ausbeute an der Bleikathode aus Phenyl-α-Naphtylketon in alkalischer Lösung erhalten. Schmelzpunkt 86,5°.

Tetramethyldiamidobenzhydrol,

$$C^{17}H^{22}N^2O = [(CH^3)^2N . C^6H^4]^2CHOH,$$

wird durch elektrolytische Reduktion von Tetramethyldiamidobenzophenon in 7%iger Schwefelsäure unter Anwendung von Bleikathoden bei 0,7 A./qdm. und 3,2 bis 3,5 Volt, sowie durch elektrolytische Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans erhalten[2]). In alkalischer Lösung erreicht die Ausbeute 60 % [1]) der Theorie. — Schmelzpunkt 96°.

Acetophenonpinakon, $C^{16}H^{18}O^2 = {CH^3 \atop C^6N^5}>C(OH) - C(OH)<{CH^3 \atop C^6H^5}$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Acetophenon in saurer wie in alkalischer Lösung an einer Bleikathode (S. 628)[1]).

Lange Spieße (aus Alkohol). Schmelzpunkt 120°.

Benzophenonpinakon, $C^{26}H^{22}O^2 = {C^6H^5 \atop C^6H^5}>C(OH)-C(OH)<{C^6H^5 \atop C^6H^5}$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Benzophenon in saurer Lösung, wird in derselben aber sogleich unter Wasserabspaltung in Benzpinakolin verwandelt.

Phenyltolylpinakon,

$$C^{28}H^{26}O^2 = {C^6H^5 \atop C^6H^5}>C(OH) - C(OH)<{C^6H^4(CH^3) \atop C^6H^4(CH^3)},$$

wird neben Phenyltolylkarbinol bei der elektrolytischen Reduktion von Phenyltolylketon in saurer Lösung gewonnen. Es entsteht zu 87% der Theorie. Schmelzpunkt 164°.

[1]) Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 784 (1902).
[2]) Escherich und Moest. Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 849 (1902).

Phenyl-m-Xylylpinakon,

$$C^{30}H^{28}O^{2} = \frac{C^{6}H^{5}}{C^{6}H^{5}}>C(OH) - C(OH)<\frac{C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}}{C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}},$$

wird in saurer Lösung aus Phenyl-m-Xylylketon an der Bleikathode erhalten. Ausbeute: 40 bis 50% der Theorie. Schmelzpunkt 167°.

Phenyl-α-Naphtylpinakon,

$$C^{34}H^{26}O^{2} = \frac{C^{6}H^{5}}{C^{6}H^{5}}>C(OH) - C(OH)<\frac{C^{10}H^{7}}{C^{10}H^{7}},$$

entsteht bei der Reduktion von Phenyl-α-Naphtylketon in saurer Lösung in mäßiger Ausbeute; es spaltet dabei Wasser ab und geht in Phenyl-α-Naphtyl-β-Pinakolin — Schmelzpunkt 134° — über[1]).

Oxybenzpinakon, $C^{26}H^{22}O^{4} = \frac{C^{6}H^{5}}{C^{6}H^{5}}>C(OH) - C(OH)<\frac{C^{6}H^{4}.OH}{C^{6}H^{4}.OH}$, wird bei der Reduktion von p-Oxybenzophenon in saurer Lösung erhalten. Schmelzpunkt 80°.

p-Aethoxybenzpinakon,

$$C^{28}H^{26}O^{4} = \frac{C^{6}H^{5}}{C^{6}H^{5}}>C(OH) - C(OH)<\frac{C^{6}H^{4}O \,.\, C^{2}H^{5}}{C^{6}H^{4}O \,.\, C^{2}H^{5}},$$

wird bei der Reduktion von p-Aethoxybenzophenon gebildet, spaltet in der sauren Lösung Wasser ab und geht in das β-Pinakolin über.

Tetramethyldiamidobenzopinakon,

$C^{34}H^{42}N^{4}O^{2} = [(CH^{3})^{2}.N.C^{6}H^{4}]^{2}.C(OH).C(OH).[(CH^{3})^{2}.N.C^{6}H^{4}]^{2}$, gewinnt man durch elektrolytische Reduktion von Tetramethyldiamidobenzophenon in ca. 18%iger Schwefelsäure mit Kupferkathode bei 1,5 A./qdm.

Farblose, seidenglänzende Nädelchen, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in heißem Benzol. Schmelzpunkt 210 bis 211°[2]).

Phtalyl-p-Amidobenzophenonpinakon,

$$C^{42}H^{28}O^{6} = \begin{array}{l} C^{6}H^{4}<\frac{CO}{CO}>N.C^{6}H^{4}.C(OH).C^{6}H^{5} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^{6}H^{4}<\frac{CO}{CO}>N.C^{6}H^{4}.C(OH).C^{6}H^{5} \end{array},$$

wird in mangelhafter Ausbeute durch Reduktion in saurer Lösung aus Phtalyl-p-Amidobenzophenon erhalten[1]). Schmelzpunkt 140° (unscharf).

Benzoinpinakon s. S. 630.

Hydrobenzoin, $C^{14}H^{14}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH(OH).CH(OH)C^{6}H^{5}$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Benzaldehyd in alkalischer Lösung oder solcher von Kaliumsulfit[3]). Man verwendet 20 ccm Benzaldehyd in 500 ccm einer 12 bis 15%igen Sulfitlösung, die man in einer Tonzelle mit Strömen von $D_{100} = 1{,}5$ A. und 6 bis 7 Volt 24 Stunden lang behandelt.

Es bildet glänzende Blättchen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 134° und siedet oberhalb 300°. Es löst sich schwer in kaltem, mäßig in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

Isohydrobenzoin, $C^{14}H^{14}O^{2} = C^{14}H^{12}(OH)^{2}$, wird neben Hydrobenzoin (s. d.) gewonnen.

---

1) Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 784 (1902).
2) Escherich und Moest, Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 849 (1902).
3) Kauffmann, daselbst 2, p. 365.

Es bildet Kristalle, die (wasserfrei) bei 119,5° schmelzen. Es löst sich schwerer als Hydrobenzoin in Wasser, und zwar ist es in siedendem Wasser erheblich schwerer löslich als in solchem von 20°.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C^7H^6O = C^6H^5COH$, entsteht bei der Elektrolyse der Alkalisalze von Phenylglykolsäure, Phenylmilchsäure, Phenylglyzerinsäure; von Toluol in mit Schwefelsäure angesäuerter, alkoholischer Lösung; von Atropin in Schwefelsäure, von Benzoësäure und Benzamid[1]), sowie einer wässerigen Lösung von phenylessigsaurem Natrium und Natriumperchlorat[2]). Durch elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung entstehen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (s. S. 626).

Benzaldehyd stellt eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 180° dar, die an der Luft leicht in Benzoësäure übergeht. Benzaldehyd ozonisiert im Sonnenlicht den Sauerstoff.

m-Nitrobenzaldehyd, $C^7H^5NO^3 = C^6H^4 < \begin{matrix} NO^2 & (1) \\ CHO & (3) \end{matrix}$, wird durch Elektrolyse aus m-Nitrotoluol gewonnen (s. d.)[3]).

Er bildet dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 58°, ist wenig in kaltem, reichlich in heißem Wasser löslich und wird von Alkohol und Aether ziemlich leicht aufgenommen.

Wird derselbe in konzentrierter oder wenig verdünnter Schwefelsäure der reduzierenden Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, so entsteht Anhydro-m-Aldehydophenylhydroxylamin, $C^6H^4 < \begin{matrix} NH.OH \\ CHO \end{matrix}$ [4]), in braunen Kristallen vom Schmelzpunkt 191°, die durch Oxydation mit Eisenchlorid in m-Nitrosobenzaldehyd (Schmelzpunkt 107°) übergehen[5]).

p-Nitrobenzaldehyd, $C^7H^5NO^3 = C^6H^4 < \begin{matrix} NO^2 & (1) \\ CHO & (4) \end{matrix}$,

kristallisiert in zackigen, flachen Blättchen, die bei 69,5 bis 71,5° schmelzen; er ist in Wasser löslich, wandelt sich aber leicht in eine isomere, bei 100° schmelzende, in Wasser unlösliche Modifikation um.

Bei der elektrolytischen Reduktion in konzentrierter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht p-Aldehydohydroxylamin, welches aus Nitrobenzol in Form breiter oranger Nadeln vom Schmelzpunkt 225° kristallisiert[4]). Durch Oxydation mit Eisenchlorid entsteht glatt p-Nitroso-Benzaldehyd (Schmelzpunkt 137 bis 138°)[5]).

Salizylaldehyd, o-Oxybenzaldehyd, $C^7H^6O^2 = C^6H^4 < \begin{matrix} COH & (1) \\ OH & (2) \end{matrix}$, entsteht bei der Elektrolyse von Salizin.

Er bildet ein angenehm gewürzhaft riechendes Oel, welches bei —20° zu großen Kristallen erstarrt. Der Aldehyd siedet bei 196,5° und hat ein spez. Gew. von 1,1731 bei 13,5°.

Acetophenon, Aethylonphen, Methylphenylketon, Acetylbenzol, Methylbenzoyl, $C^8H^8O = C^6H^5.CO.CH^3$, bildet große Kristallblätter; Schmelzpunkt 20,5°, Siedepunkt 202°.

---

1) Baillie und Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, p. 68.
2) Martin Moest, D.R.P. Nr. 138442 von 1901.
3) Pierron, Bull. soc. chim. Paris III, **25**, p. 852.
4) Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.; D.R.P. Nr. 85 198; cf. E. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 250.
5) Gattermann, daselbst **29**, p. 3038.

Wird bei der elektrolytischen Reduktion in saurer wie in alkalischer Lösung in Methylphenylkarbinol, $CH^3 . CH(OH)C^6H^5$, und Acetophenonpinakon, $\frac{CH^3}{C^6H^5}>C(OH)-C(OH)<\frac{CH^3}{C^6H^5}$, übergeführt[1].

Ausführungsbeispiel. 20 g Acetophenon, 320 g 96%iger Alkohol, 40 g 10%ige Schwefelsäure, 35 g Wasser werden gemischt und in der Siedehitze reduziert mit einer Stromzufuhr von 10,5 A.-Stunden bei einer Stromdichte von 0,5 bis 0,8 A.; es entweicht stetig etwas Wasserstoff. Als Anodenflüssigkeit dient 10%ige Schwefelsäure. Kathode: Blei. Nach Beendigung der Reduktion wird die Kathodenflüssigkeit mit fester Soda neutralisiert, der Alkohol sofort abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das ausgefällte Oel mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und diese Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers schießen dicke derbe Prismen von Acetophenonpinakon (Schmelzpunkt 120°) an, die abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet werden. Aus dem abgesaugten Oel gewinnt man eine weitere Menge, im ganzen 7 bis 8 g. Das Oel wird schließlich fraktioniert destilliert und 7 bis 8 g Methylphenylkarbinol (Siedepunkt 202°) gewonnen[1].

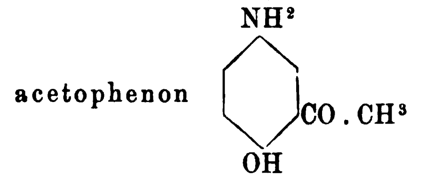
Zur Reduktion in alkalischer Lösung verwendet man als Kathodenflüssigkeit: 20 g Acetophenon, 325 g Alkohol (96%), 75 g Wasser und 4 g kristallisiertes Natriumacetat; als Anodenflüssigkeit: konzentrierte, chlorfreie Sodalösung. Nach Beendigung der Reduktion wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, sonst wie vorher gearbeitet.

m-Nitroacetophenon, $C^8H^7NO^3 = C^6H^4(NO^2)CO . CH^3$,

kristallisiert in bei 80° schmelzenden Nadeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bei der Reduktion in alkalischer Lösung entstehen m-Azoxy- und m-Azoacetophenon; in saurer Lösung nach dem Patent Böhringer (l. c.) und in ammoniakalischer Lösung wird mit 75% Ausbeute m-Amidoacetophenon, $C^6H^4NH^2 . CO . CH^3$, erhalten[2].

Bei der Elektrolyse nach Gattermann entsteht das Amidooxyacetophenon



in goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 110°. Es ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser wie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Alkalien lösen es mit intensiv gelber Farbe, die beim Stehen mehr und mehr nachdunkelt[1].

Benzophenon, $C^{13}H^{10}O = C^6H^5 . CO . C^6H^5$,

bildet große rhombische Prismen. Schmelzpunkt 48°, Siedepunkt 305°;

geht durch elektrolytische Reduktion an einer Bleikathode in alkalischer Lösung fast quantitativ in Benzhydrol über; in saurer Lösung entstehen daneben Benzophenonpinakon und Diphenylmethan[1].

m-Nitrobenzophenon, $C^{13}H^9NO^3 = C^6H^5 . CO . C^6H^4(NO^2)$,

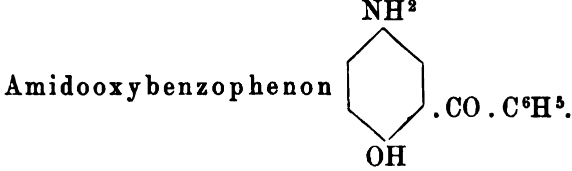
kristallisiert bei 94° schmelzende Nadeln.

Die Reduktion nach Elbs[2]) führt in alkalischer Lösung zu m-Azoxy- und m-Azobenzophenon, in saurer und in ammoniakalischer Lösung zu m-Amidobenzophenon, $C^6H^5 . CO . C^6H^4(NH^2)$.

---

[1]) Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 783 (1902).
[2]) K. Elbs und A. Wogrinz, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 429 (1903).

Bei der elektrolytischen Reduktion nach Gattermann[1]) entsteht



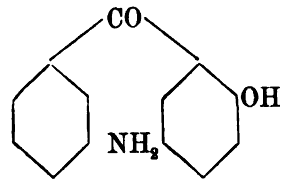
Dasselbe kristallisiert aus Wasser in großen, orangen Tafeln vom Schmelzpunkt 107°; löslich in Alkalien.

p-Phenyltolylketon, $C^{14}H^{12}O = C^6H^5 . CO . C^6H^4(CH^3)$, bildet große, dimorphe (hexagonale und monokline) Kristalle; Schmelzpunkt 55° bezw. 59 bis 60°,

geht in alkalischer Lösung an der Bleikathode[2]) fast völlig in Phenyl-p-Tolylkarbinol, in saurer Lösung in dieses und Phenyl-p-Tolylpinakon über.

m-Nitrophenyl-p-Tolylketon, $C^{14}H^{11}NO^3 = C^6H^4<{NO^2 \atop CO . C^6H^4 . CH^3}$, bildet weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 111° und

geht bei der Reduktion nach Gattermann in die Amidooxybase



über.

Dieselbe bildet in Alkalien lösliche, bei 93° schmelzende goldgelbe Nadeln.

Phenyl-m-Xylylketon, $C^{15}H^{14}O = C^6H^5 . CO . C^6H^3(CH^3)^2$, geht bei der Reduktion in alkalischer Lösung in Phenyl-m-Xylylkarbinol (?), in saurer Lösung in Phenyl-m-Xylylpinakon über[2]).

Phenyl-α-Naphtylketon, $C^{17}H^{12}O = C^6H^5 . CO . C^{10}H^7$, wird elektrolytisch in alkalischer Lösung zu Phenyl-α-Naphtylkarbinol, in saurer Lösung zu Phenyl-α-Naphtylpinakon reduziert[2]).

p-Oxybenzophenon, $C^{13}H^{10}O^2 = C^6H^5 . CO . C^6H^4 . OH$, wird in alkalischer Lösung elektrolytisch nicht reduziert, wohl aber sein Benzoësäureester $C^6H^5 . CO . C^6H^4 . O . OC . C^6H^5$; derselbe geht dabei in alkalischer Lösung in mäßiger Ausbeute in p-Oxybenzhydrolbenzoat, $C^6H^5 . CH(OH) . C^6H^4 . O . OC . C^6H^5$ (verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°), über. In saurer Lösung liefert p-Oxybenzophenon dagegen p-Oxybenzpinakon[2]).

p-Aethoxybenzophenon, $C^{15}H^{14}O^2 = C^6H^5 . CO . C^6H^4 . OC^2H^5$, wird in saurer Lösung zu p-Aethoxybenzpinakon reduziert[2]).

Tetramethyldiamidobenzophenon, $C^{17}H^{20}O = [(CH^3)^2N . C^6H^4]^2CO$, liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung je nach den Umständen das Hydrol oder das Pinakon:

$$[(CH^3)^2 . N . C^6H^4]^2 . CO + 2H = [(CH^3)^2 . N . C^6H^4]^2 . CH . OH$$

$$2[(CH^3)^2 . N . C^6H^4]^2 . CO + 2H = [(CH^3)^2 . N . C^6H^4]^2 . C(OH) . C(OH) . [(CH^3)^2N . C^6H^4]^2.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, p. 3036.
[2]) Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektr. 8, p. 784 (1902).

Die Bildung des Pinakons wird durch Kupferkathoden sowie durch höhere Säurekonzentration begünstigt; Nickelkathoden liefern etwa gleichviel Pinakon und Hydrol, an Blei- und Quecksilberkathoden entsteht fast nur Hydrol[1]). In alkalischer Lösung entsteht[2]) das Hydrol mit 60%iger Ausbeute.

Phtalyl-p-Amidobenzophenon, Benzoylphtalanil, $C^{21}H^{13}O^{3}$ $= C^6H^4 <^{CO}_{CO}> N . C^6H^4 . CO . C^6H^5$, wird an der Kathode zu Phtalylamidobenzophenonpinakon reduziert[2]).

Benzoin, $C^{14}H^{12}O^2 = C^6H^5CO . CHOH . C^6H^5$, entsteht durch elektrolytische Reduktion von Benzil; es wird, in 7½%iger alkoholischer Natronlauge gelöst, durch einen Strom von $D_{100} = 0,25$ A., 2,8 Volt bei 60° C. in 7 Stunden zu Benzoësäure (18% Ausbeute) oxydiert. Dasselbe Produkt entsteht in schlechterer Ausbeute in alkoholischer Schwefelsäure ($D_{100} = 0,5$ A.). In alkoholischer Salzsäure entsteht bei $D_{100} = 1$ A. Benzoësäure und Benzil, bei höherer Stromdichte nur

Benzil, $C^{14}H^{10}O^2 = C^6H^5CO . CO . C^6H^5$, und zwar bis zu 75,4% Ausbeute[3]), wenn 2,5 g Benzoin in 50 ccm konzentrierter Salzsäure und 125 ccm 93%igem Alkohol gelöst, 10 Stunden lang mit D_{100} = 8 A., 4,6 Volt bei 68° C. behandelt werden. Elektrolytische Reduktion des Benzils in alkoholischer Schwefelsäure (2,5 g Benzil, 20 g H^2SO^4, 100 ccm 93%iger Alkohol; $D_{100} = 1$ A., 4 Volt; 40° C. 10½ Stunden) führt zu Benzoin (Ausbeute: 31%). Durch Elektrolyse in 10%iger Natronlauge bei 70 bis 80° und $D_{100} = 2$ bis 3 A. entsteht

Benzoinpinakon, Tetraphenylerythrit, $C^{28}H^{26}O^4$ (Schmelzpunkt 234°), und eine Verbindung $C^{28}H^{26}O^3$ vom Schmelzpunkt 175°[4]).

Benzoësäure, $C^7H^6O^2 = C^6H^5COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Benzoin[3]) in alkalischer Lösung. Eine Lösung von Natriumbenzoat in geschmolzener Benzoësäure (Schmelzpunkt 120°) liefert mit einem Strom von 100 Volt unter anderem Diphenyl[5]). Bei sehr hohen Stromdichten liefert benzoësaures Natrium an der Anode in kleiner Menge Benzaldehyd und eine Verbindung $C^5H^5NaO^6$ [6]).

Benzamid, $C^6H^5 . CO . NH^2$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure, in Benzaldehyd (und Benzylalkohol?) und wenig Benzylamin, $C^6H^5 . CH^2 . NH^2$ [7]), über.

Dimethylbenzamid, $C^6H^5 . CO . N(CH^3)^2$, ergab bei derselben Reduktion[7]) mehr als 60% Dimethylbenzylamin, $C^6H^5 . CH^2 . N(CH^3)^2$.

p-Sulfobenzoësäure, $C^6H^4 <^{HSO^3\ (1)}_{COOH\ (4)}$, entsteht in wenig befriedigender Ausbeute bei der elektrolytischen Oxydation von p-Toluolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung[8]).

o-Benzoësulfinid, Anhydro-o-Sulfaminbenzoësäure, Saccharin.

---

[1]) F. Escherich und Moest, Zeitschr. f. Elektroch. 8, p. 849 (1900).
[2]) Elbs und Brand, l. c.
[3]) Joseph H. James, Journ. amer. chem. Soc. 21, p. 889 (1899).
[4]) H. Kauffmann, Zeitschr. f. Elektroch. 4, p. 461.
[5]) Schall, daselbst 6, p. 102 (1899).
[6]) Löb, ebenda 3, p. 4 (1896).
[7]) Baillie und Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, p. 68 (1899).
[8]) J. Sebor, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 370 (1901).

$C^7H^5O^3SN = C^6H^4<^{CO}_{SO^2}>NH$, entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von o-Toluolsulfonamid, $C^6H^4<^{CH^3}_{SO^2.NH^2}$ $^{(1)}_{(2)}$ in alkalischer oder erdalkalischer Lösung.

Zur Darstellung verwendet man[1]) eine durch ein Diaphragma in zwei Teile getrennte Zelle, füllt in den Anodenraum eine Lösung von 10 Gewichtsteilen o-Toluolsulfonamid in 100 Gewichtsteilen ca. 4%iger Natronlauge und in den Kathodenraum 15%ige Pottaschelösung. Die Stromdichte betrage an der Anode für 1 qm 5490 A., an der Kathode 8600 A., die Spannung sei 4 Volt. Während der Elektrolyse muß man ab und zu etwas Alkali oder Erdalkali zugeben, um das Ausfallen von Amid zu verhindern. Nach Beendigung der Elektrolyse fällt man mit Salzsäure und behandelt den Niederschlag mit Sodalösung, wodurch das Imid gelöst wird, während unverändertes Amid zurückbleibt; die Lösung wird dann wieder mit Salzsäure gefällt. — Das Benzoësulfinid bildet sublimierbare Kristalle, die in kaltem Wasser schwer, in heißem viel leichter löslich sind und von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Es schmeckt sehr süß.

Anhydro-p-Nitro-o-Sulfaminbenzoësäure, p-Nitro-o-Benzoësulfinid, $C^7H^4O^5SN^2 = C^6H^3(NO^2)<^{CO}_{SO^2}>NH$, entsteht in ähnlicher Weise bei der elektrolytischen Oxydation von p-Nitro-o-Toluolsulfonamid in alkalischer Lösung[1]).

Es bildet bei 209° schmelzende Kristalle von sehr bitterem Geschmack, die sehr schwer löslich sind in kaltem Wasser und Aether, ziemlich schwer auch von Alkohol aufgenommen werden.

o-Nitrobenzoësäure, $C^7H^5NO^4 = C^6H^4<^{NO^2}_{COOH}$ $^{(1)}_{(2)}$, kristallisiert aus Wasser in triklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 147°; sie schmeckt intensiv süß.

Wird sie in der 100fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und bei 90° mit Strömen von 6 A. und 12 bis 20 Volt elektrolysiert, so wird sie zum Teil zu Anthranilsäure, zum Teil zu Azo- und Hydrazo-o-Benzoësäure reduziert[2]).

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, liefert sie bei der Elektrolyse Oxyanthranilsäure, $C^6H^3 \begin{cases} COOH & (1) \\ NH^2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$, vom Schmelzp. 230°[3]).

Anders verläuft die Elektrolyse der o-Nitrobenzoësäure in alkalischer Lösung. Löb[4]) führte dieselbe folgendermaßen aus:

5 g Säure wurden in 100 ccm Wasser, welches 5 g Natriumhydrat enthielt, aufgelöst, und die Flüssigkeit in einen porösen Tonzylinder gefüllt, der in ein etwas weiteres Becherglas gesetzt und mit verdünnter Natronlauge gefüllt wurde; als Kathode fungierte ein Platinblech (10:3 cm), als Anode eine runde Platinscheibe. Es wurde bei Zimmertemperatur mit Strömen von 1 bis 1,3 A. und 6 bis 6,5 Volt bis zum Eintritt von Wasserstoffentwicklung (8 bis 10 Stunden) elektrolysiert. Dann wurde der alkalische Inhalt der Tonzelle mit verdünnter Salzsäure übersättigt und ¼ Stunde lang auf dem Dampfbade erwärmt. Hierdurch wird gebildete o-Hydrazobenzoësäure in die in Salzsäure lösliche o-Diamidodiphensäure übergeführt.

---

[1]) F. v. Heyden Nachf., D.R.P. Nr. 85491.
[2]) G. Hostmann, Chem. Ztg. 17, p. 1099.
[3]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1932.
[4]) Löb, Zeitschr. f. Elektr. 2, p. 532 (1896).

Als Hauptprodukt der Reaktion scheidet sich o-Azoxybenzoësäure vom Schmelzpunkt 238 bis 240° aus, die aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert wird. Durch Uebersättigen der salzsauren Lösung mit Amoniak und Neutralisieren mit Essigsäure erhält man die o-Diamidodiphensäure $C^{14}H^{12}N^2O^4$ in zeisiggrünen Nadeln vom Schmelzpunkt 275°. Außerdem bleibt in Lösung ein amorpher blauer Farbstoff.

o-Nitrobenzoësäuremethylester, $C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{NO^2\ (2)}$, geht bei elektrischer Einwirkung in konzentrierter Schwefelsäure in Oxyanthranilsäuremethylester[1]), $C^6H^3(COOCH^3)(NH^2)(OH)$, vom Schmelzpunkt 153° über.

o-Nitrobenzoësäureäthylester, $C^6H^4<^{COOC^2H^5}_{NO^2}$, gibt unter denselben Bedingungen Oxyanthranilsäureäthylester, $C^6H^3(COOC^2H^5)(NH^2)(OH)$, vom Schmelzpunkt 146°[1]).

m-Nitrobenzoësäure, $C^7H^5NO^4 = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{NO^2\ (3)}$, vom Schmelzpunkt 141°, wird durch den Strom in 2%iger heißer, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu Azobenzoësäure reduziert; dieselbe Säure entsteht in alkalischer Lösung[2]).

Bei der Elektrolyse nach Gattermann entsteht 1,3,6-Amidosalizylsäure, $C^6H^3(COOH)(NH^2)(OH)$[3]).

m-Nitrobenzoësäure und Benzaldehyd geben bei der Elektrolyse in Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure nach Gattermann das Kondensationsprodukt m.HOOC.C^6H^4N—CH.C^6H^5 (N und CH über O verbrückt) [Schmelzpunkt 200° (l. c.)].

m-Nitrobenzoësäuremethylester, $C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{NO^2\ (3)}$, liefert nach Gattermann Amidosalizylsäuremethylester, $C^6H^3(COOCH^3)(NH^2)(OH)$, vom Schmelzpunkt 96°[4]).

p-Nitrobenzoësäure, $C^7H^5NO^4 = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{NO^2\ (4)}$, vom Schmelzpunkt 238° wird, in 50%igem Alkohol gelöst, in 2%iger mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu p-Azobenzoësäure reduziert[5]); dieselbe Säure entsteht auch in alkalischer Lösung (Löb l. c.). — In sehr konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ergibt die Elektrolyse p-Amidophenolsulfosäure[6]).

Anthranilsäure, o-Amidobenzoësäure, 2-Aminobenzoësäure, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{NH^2\ (2)}$, wird durch elektrolytische Reduktion ihrer wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von o-Nitrobenzoësäure (s. d.) erhalten[7]).

[1]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1932.
[2]) Löb, Zeitschr. f. Elektr. **2**, p. 532 (1896).
[3]) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1850.
[4]) Seidel, daselbst **27**, p. 1934.
[5]) Hostmann, Chem. Ztg. **17**, p. 1099.
[6]) Clement und Noyes, Amer. Chem. J. **7**, p. 511 (1894).
[7]) Hostmann, Chem. Ztg. **17**, p. 1099.

Sie bildet Blättchen oder trimetrische Kristalle vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, ist sublimierbar und bildet eine blau schillernde, süß schmeckende, wässerige Lösung.

m-Nitro-p-Toluylsäure, 2-Nitro-p-Toluylsäure,

$$C^8H^7NO^4 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ NO^2 & (3), \\ CH^3 & (4) \end{array} \right.$$

kristallisiert aus Alkohol in großen monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 189 bis 190°.

Bei der elektrolytischen Reduktion[1]) in Schwefelsäure geht sie in Amidokresotinsäure, $C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ NH^2 & (3) \\ CH^3 & (4) \\ OH & (6) \end{array} \right.$, über.

m-Nitro-p-Toluylsäuremethylester, $C^9H^9NO^4 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} COOCH^3 \\ NO^2 \\ CH^3 \end{array} \right.$, liefert bei der Elektrolyse nach Gattermann den Amidokresotinsäuremethylester, $C^6H^2(COOCH^3)(NH^2)(CH^3)(OH)$, in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 92°[2]).

m-Nitrocuminsäuremethylester,

$$C^{11}H^{13}NO^4 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} COOCH^3 & (1) \\ NO^2 & (3), \\ C^3H^7 & (4) \end{array} \right.$$

bildet lange, salpeterartige Kristalle vom Schmelzpunkt 64°.

Das elektrolytische Reduktionsprodukt wird durch Zusatz von Eis zur schwefelsauren Lösung abgeschieden und aus dem Sulfate mittels neutralem schwefelsaurem Natrium der Amidophenolester, $C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} COOCH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ C^3H^7 & (4) \\ NH^2 & (5) \end{array} \right.$, vom Schmelzpunkt 75 bis 76° abgeschieden[3]).

m-Nitrocuminsäureäthylester,

$$C^{12}H^{15}NO^4 = C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} COOC^2H^5 & (1) \\ NO^2 & (3), \\ CH(CH^3)^2 & (4) \end{array} \right.$$

stellt eine unter teilweiser Zersetzung bei 290° siedende Flüssigkeit dar.

Derselbe geht bei der elektrolytischen Reduktion in Amidooxycuminsäureäthylester, $C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} COOC^2H^5 & (1) \\ OH & (2) \\ C^3H^7 & (4) \\ NH^2 & (5) \end{array} \right.$, vom Schmelzpunkt 61° über.

Zimtsäure, $C^9H^8O^2 = C^6H^5.CH:CH.COOH$, geht in saurer Lösung an der Quecksilberkathode fast quantitativ in Hydrozimtsäure, $C^6H^5.CH^2.CH^2.COOH$, über[4]).

o-Nitrozimtsäure, $C^9H^7NO^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} CH:CH.COOH & (1) \\ NO^2 & (2) \end{array} \right.$, schmilzt bei 240°.

---

1) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1851.

2) Seidel, daselbst **27**, p. 1934.

3) v. Olivekrona, daselbst **27**, p. 1935.

4) C. Marie, Compt. rend. **136**, p. 1331 (1903).

Setzt man sie der elektrolytischen Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure aus, so bleibt ihr wie ihren Isomeren die doppelte Bindung erhalten; es entsteht Amidooxyzimtsäure,

$$C^6H^3 \begin{cases} CH:CH.COOH & (1) \\ NH^2 & (2). \\ OH & (5) \end{cases}$$

die sich beim Erhitzen zersetzt[1]).

o-Nitrozimtsäuremethylester,

$$C^{10}H^9NO^4 = C^6H^4 \begin{cases} CH:CH.COOCH^3 & (1) \\ NO^2 & (2) \end{cases},$$

geht unter dem reduzierenden Einflusse des Stromes in Amidooxyzimtsäuremethylester, $C^6H^3 \begin{cases} CH:CH.COOCH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$, vom Schmelzpunkt 178 bis 179° über[1]).

m-Nitrozimtsäure, $C^9H^7NO^4 = C^6H^4 \begin{cases} CH:CH.COOH & (1) \\ NO^2 & (3) \end{cases}$,

kristallisiert in hellgelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 196 bis 197°.

Die elektrolytische Reduktion nach Gattermann liefert Amidocumarin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 168°[2]).

m-Nitrozimtsäureäthylester,

$$C^{11}H^{11}NO^4 = C^6H^4 \begin{cases} CH:CH.COOC^2H^5 & (1) \\ NO^2 & (3) \end{cases},$$

bildet lange Spieße vom Schmelzpunkt 78 bis 79° und bildet bei der Elektrolyse dasselbe Amidocumarin wie die freie Säure[2]).

α-Methylhydrozimtsäure, $C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^5 . CH^2 . CH \begin{cases} COOH \\ CH^3 \end{cases}$,

entsteht als Aethylester bei der Elektrolyse von äthylbenzylmalonsaurem Kalium; wird ein Gemisch dieses Salzes mit Kaliumacetat elektrolysiert, so entsteht nebenher noch Dibenzylbernsteinsäureester.

Salizylsäure, o-Oxybenzoësäure, 2-Phenolmethylsäure, $C^7H^6O^3 = C^6H^4 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$, wird bei der Elektrolyse einer alkalischen Phenollösung mit Wechselströmen erhalten und entsteht auch bei längerer Einwirkung von Gleichstrom auf Salizin[4]).

Sie kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in monoklinen Säulen, schmilzt bei 155 bis 156°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Eisenchlorid erzeugt in wässeriger Lösung eine charakteristische, violette Färbung.

m-Amidosalizylsäure, 5-Aminosalizylsäure,

$$C^7H^7NO^3 = C^6H^3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2), \\ NH^2 & (5) \end{cases}$$

wird durch Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrobenzoësäure in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt[5]). Es kristallisiert dabei das

---

1) Weinlig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1936.
2) v. Olivekrona, daselbst 27, p. 1937.
3) v. Miller, Zeitschr. f. Elektr. 4, p. 55.
4) Tichanowitsch, Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
5) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1850.

Sulfat aus, welches durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von neutralem, schwefligsaurem Natrium zersetzt wird, wobei die freie Amidosalizylsäure in zentimeterlangen, farblosen Kristallen sich abscheidet, die, mit schwefliger Säure, Alkohol und Aether nachgewaschen, vollkommen luftbeständig sind. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Amidophenol.

m-Amidosalizylsäuremethylester,

$$C^8H^9NO^3 = C^6H^3 \begin{cases} COOCH^3 & (1) \\ OH & (2), \\ NH^2 & (5) \end{cases}$$

scheidet sich nach der Elektrolyse des m-Nitrobenzoësäuremethylesters in konzentrierter Schwefelsäure beim Zusatz von Eis als Sulfat kristallisiert ab. Versetzt man die Lösung desselben mit saurem schwefligsaurem Natrium, so scheidet sich der freie Ester in langen, seidenglänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern, ab. Sie geben beim Erhitzen auf dem Wasserbade Kristallwasser ab und schmelzen, aus Benzol umkristallisiert, in wasserfreiem Zustande bei 96°. Die wässerige Lösung des Esters gibt wie die der freien Säure mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

Oxyanthranilsäure, 6-Aminooxybenzoesäure[1], $C^7H^7NO^3$

$$= C^6H^3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (3), \\ NH_2 & (6) \end{cases}$$

entsteht durch Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrobenzoësäure in konzentrierter Schwefelsäure als Sulfat, aus welchem sie durch Erwärmen mit neutralem schwefligsaurem Natrium frei gemacht wird.

Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich in Form farbloser kleiner Nädelchen ab, welche sich bei 205° dunkel färben und gegen 230° unter Zersetzung schmelzen. Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violett und reduziert Silberlösung in der Kälte. Die wässerige Lösung der freien Säure gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung[2].

Das Sulfat, $C^6H^3.COOH.NH^2.OH, H^2SO^4$, kristallisiert aus Wasser in derben Kristallen.

Der Methylester,

$$C^8H^9NO^3 = CH^3 \begin{cases} COO.CH^3 & (1) \\ NH^2 & (3), \\ OH & (6) \end{cases}$$

welcher durch elektrolytische Reduktion des o-Nitrobenzoësäuremethylesters gewonnen wird,

kristallisiert aus Wasser in derben, schwach bräunlich gefärbten Nadeln, welche bei 153° schmelzen.

Der ebenso darzustellende Aethylester,

$$C^9H^{11}NO^3 = C^6H^3 \begin{cases} COOC^2H^5 & (1) \\ NH^2 & (3), \\ OH & (6) \end{cases}$$

bildet aus Wasser stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 146°[2].

6-Aminooxytoluylsäure, $C^8H^9NO^3 = CH^3.C^6H^2.(NH^2)(OH)(COOH)$, wird durch Elektrolyse von m-Nitro-p-Toluylsäure in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt[3].

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1934; s. auch Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., D.R.P. Nr. 77806 u. 79865.

[2]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1933.

[3]) Seidel, daselbst **26**, p. 1851.

Sie kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 203 bis 204° und gibt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion. Ihr

Methylester, $C^9H^{11}NO^3 = CH^3.C^6H^2.(NH^2).(OH).COOCH^3$, in entsprechender Weise dargestellt und aus der elektrolysierten Lösung durch Eis ausgeschieden,

kristallisiert aus Benzol in langen glasglänzenden Nadeln, die bei 92° schmelzen[1].

Der Aethylester derselben,

$$C^{10}H^{13}NO^3 = CH^3C^6H^2(NH^2)(OH).COOC^2H^5,$$

wird in derselben Weise gewonnen.

Er kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71 bis 72°.

Sym. m-Dioxybenzoësäure, α-Resorzylsäure

$$C^7H^6O^4 + 1^1/_2\,H^2O = C^6H^3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (5)\end{cases} + 1^1/_2\,H^2O$$

bildet Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 232 bis 233° und ist ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Sie geht, in dem 4fachen Gewichte Schwefelsäure von 50° B. suspendiert und bei gutem Umrühren und Kühlen (10 bis 20° C.) an der Anode mit Strömen einer Dichte von $D_{100} = 20$ A. und einer Spannung von 8 Volt elektrolysiert, in einen gelben Beizenfarbstoff über, welcher auf chrom- und tonerdegebeizter Wolle sehr schöne und echte gelbe Töne liefert und auch auf tonerdegebeizter Baumwolle ein schönes Gelb erzeugt[2]).

Der Farbstoff ist in Teigform zu verwenden; er bildet in trocknem Zustande ein grüngelbes Pulver, welches aus Eisessig oder Alkohol leicht kristallisiert erhalten werden kann. In reinem Zustande löst er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe; seine Lösung in Natriumkarbonat ist erst gelb, dann grün; in Natronlauge gelbrot. Der Farbstoff ist in kochendem Wasser kaum löslich[2]).

Gallussäure, Trioxybenzoësäure,

$$C^7H^6O^5 + H^2O = C^6H^2\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\\ OH & (5)\end{cases} + H^2O,$$

bildet seideglänzende Nadeln oder trikline Säulen, die bei 120° das Kristallwasser verlieren und gegen 220° unter Zersetzung schmelzen.

Sie geht in dem 4fachen Gewichte Schwefelsäure von 50° B. bei guter Kühlung (10 bis 20° C.) an der Anode mit Strömen von $D_{100} = 20$ A. und 8 Volt in einen grünlichgelben Beizenfarbstoff über, der von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen wird. Natriumkarbonat löst ihn mit schön blauer bis blaugrüner Farbe; bei Ueberschuß von Karbonat schlägt die Farbe in Grün um, und es bildet sich ein grüner Niederschlag; die Lösung in Natronlauge ist grünlichgelb. Wasser nimmt den Farbstoff so gut wie gar nicht auf[2]).

Mandelsäure, Phenylglykolsäure, $C^8H^8O^3 = C^6H^5.CH(OH).COOH$,

bildet große rhombische Kristalle vom Schmelzpunkt 118°.

---

[1]) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1934.
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 85390.

Wird die Lösung in Alkalien der Elektrolyse unterworfen, so entwickeln sich Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, und es entsteht Benzaldehyd[1]).

Phenyl-β-Milchsäure, $C^9H^{10}O^3 = C^6H^5.CH(OH)CH^2.COOH$, bildet in kaltem Wasser sehr lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 93°.

Die konzentrierte Lösung ihres Kaliumsalzes wird an der Anode zu Kohlendioxyd und Benzaldehyd zersetzt[1]).

Amidooxycuminsäuremethylester,

$$C^{11}H^{15}NO^3 = C^6H^2\begin{cases}COOCH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\\ NH^2 & (5)\end{cases}$$

wird durch elektrolytische Reduktion von Nitrocuminsäuremethylester in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Er kristallisiert aus Ligroin in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 75 bis 76°.

Amidooxycuminsäureäthylester,

$$C^{12}H^{17}NO^3 = C^6H^2\begin{cases}COOC^2H^5 & (1)\\ OH & (2)\\ CH(CH^3)^2 & (4)\\ NH^2 & (5)\end{cases}$$

wird durch Elektrolyse vom Nitrocuminsäureäthylester dargestellt und aus Ligroïn in Form farbloser Blätter vom Schmelzpunkt 61° gewonnen[2]).

Amidooxyzimtsäure, $C^9H^9O^3N = C^6H^3\begin{cases}CH:CH.COOH & (1)\\ NH^2 & (2)\\ OH & (5)\end{cases}$, erhält man durch elektrolytische Reduktion von o-Nitrozimtsäure in konzentrierter Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt läßt bei längerem Stehen in der Kälte das Sulfat auskristallisieren, welches durch Kochen mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium zersetzt wird.

Die so abgeschiedene Amidooxyzimtsäure kristallisiert aus viel heißem Wasser in Form gelblich gefärbter, breiter Nadeln, welche 1 Molekül Kristallwasser enthalten, das bei 110° entweicht, wobei die Substanz eine orangegelbe Farbe annimmt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. Konzentrierte Salzsäure führt sie bei 160° in Oxykarbostyryl über[3]).

Ihr Methylester, $C^{10}H^{11}NO^3 = C^6H^3\begin{cases}CH:CH.COOCH^3 & (1)\\ NH^2 & (2)\\ OH & (5)\end{cases}$, der wie die Säure selbst aus o-Nitrozimtsäuremethylester dargestellt wird,

kristallisiert aus Alkohol in prächtigen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°[3]).

Amidocumarin, $C^9H^7NO^2 = NH^2.C^6H^3\begin{cases}O - CO\\ \quad\quad\ |\\ CH = CO\end{cases}$; (CH:O:NO² = 1:2:5), wird aus m-Nitrozimtsäure oder deren Aethylester

[1]) Fraas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 469.
[2]) v. Olivekrona, daselbst 27, p. 1935.
[3]) Weinlig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1936.

erhalten, wenn ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure elektrolysiert wird; das Reaktionsprodukt neutralisiert man mit fester Soda[1]).

Das Amidocumarin kristallisiert aus Wasser in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 168° schmelzen. Es liefert ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 216 bis 217° und ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 173°.

Phenylglyzerinsäure, $C^9H^{10}O^4 = C^6H^5.CHOH.CHOH.COOH$, kristallisiert in glänzenden monoklinen Blättchen, welche unter geringer Zersetzung bei 143 bis 144° schmelzen.

Die konzentrierte Lösung ihres Kaliumsalzes wird bei der Elektrolyse an der Anode zu Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Benzaldehyd zerlegt[2]).

Phtalsäure, $C^8H^6O^4 = C^6H^4<{COOH (1) \atop COOH (2)}$, entsteht aus Naphtalin durch elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Chromisalzlösung[3]).

Nitroisophtalsäure, $C^8H^5NO^6 = C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$, bildet große, dünne Blättchen, die unter geringer Bräunung bei 248 bis 249° schmelzen. Die elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung führt sie in das

Sulfat der Oxyamidoisophtalsäure über, welches in farblosen Blättern kristallisiert, und aus welchem Wasser die freie Säure, $C^6H^2(NH^2)(OH)(COOH)^2 + H^2O$, in langen, farblosen Nadeln abscheidet, die bei 180° ihr Kristallwasser verlieren[4]).

Terephtalsäure, $C^8H^6O^4 = C^6H^4<{COOH (1) \atop COOH (4)}$, entsteht durch elektrolytische Oxydation in alkalischer Lösung aus p-Toluylsäure.

Fast unlösliches, unschmelzbares Pulver[5]).

Nitroterephtalsäure, $C^8H^5NO^6 = C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$, bildet blumenkohlartige Aggregate vom Schmelzpunkt 270°. Die elektrolytische Reduktion führt zur

Amidooxyterephtalsäure, $C^6H^2(NH^2)(OH)(COOH)^2$, welche sich aus dem Reaktionsprodukte auf Zusatz von Wasser in Form orangegelber Kriställchen abscheidet, die sich in heißem Wasser fast farblos lösen.

Chinon, $C^6H^4O^2$, entsteht durch elektrolytische Oxydation einer 4 bis 5% Chromoxyd und 25% Schwefelsäure enthaltenden Lösung von Anilin. — Gelbe, nach Chlor riechende Nadeln (s. a. Hydrochinon S. 623)[6]).

Naphtazarin, Dioxynaphtochinon, $C^{10}H^6O^4 = C^{10}H^4O^2(OH)^2$, wird durch Elektrolyse von $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin in Schwefelsäure gewonnen[7]). Dazu wird 1 Teil Dinitronaphtalin in 20 Teilen Schwefelsäure von z. B. 66° Bé. gelöst und bei ca. 130° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäurelösung des Dinitronaphtalins, in welcher sich die Kathode befindet, ist von der

---

1) v. Olivekrona, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1937.
2) Fraas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 469.
3) Darmstädter, Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 131 (1900).
4) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1852.
5) H. Labhardt u. R. Zschoche, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, p. 93 (1902).
6) Darmstädter, Zeitschr. f. Elektr. 7, p. 131 (1900).
7) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 79406.

Schwefelsäure, welche die Anode aufnimmt, durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Die Stromdichte ist $D_{100} = 15$ A. Man unterbricht den Strom, wenn sich kein unverändertes Dinitronaphtalin vorfindet; dann kühlt man ab, gießt die Schmelze in Eiswasser und filtriert von ungelösten Bestandteilen ab. Das Filtrat enthält ein Zwischenprodukt[1]), welches durch einstündiges Kochen in Naphtazarin übergeht. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten der Lösung in äußerst reiner Form aus, wird filtriert und gewaschen und am besten in Teigform zum Färben und Drucken entweder als solches oder in Form seiner löslichen Verbindung mit Sulfiten verwendet[2]).

Von Wichtigkeit ist, daß auch das direkte Nitrierungsprodukt von Naphtalin, welches ein Gemenge von $\alpha_1 \alpha_4$- und $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin ist, in derselben Weise zur Naphtazarinbildung geeignet ist, so daß eine Trennung der beiden Isomeren unterbleiben kann.

Das Naphtazarin bildet sublimiert braune, glänzende Nadeln, die in Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe löslich sind.

Anthrachinon, $C^{14}H^8O^2$, entsteht analog dem Chinon aus Anthrazen.

o-Nitroanthrachinon, $C^{14}H^7(NO^2)O^2$, geht in alkoholischer 10%iger Schwefelsäure bei 50° mit Platinelektroden bei 3 bis 3,5 Volt und 1 A./qdm zu 70% der Theorie in o-Amidoanthrachinon über. Man verwendet ein Diaphragma und als Anodenflüssigkeit 10%ige Schwefelsäure[3]).

Mit demselben Resultate läßt sich die Elektrolyse in alkalischer Lösung ausführen[3]).

1,5-Dinitroanthrachinon geht bei der Elektrolyse in saurer Lösung bei 100° in wenig 1,5-Diamidoanthrachinon, metallglänzende, tiefrote Nadeln, und — als Hauptprodukt — eine in Natronlauge mit blauer Farbe lösliche Substanz über[3]).

α-Dinitroanthrachinon (von Böttcher und Petersen) gibt unter denselben Umständen wenig α-Diamidoanthrachinon und viel einer roten, in NaOH blau löslichen Substanz[3]).

Pyrogallochinon, Purpurogallin, $C^{18}H^{14}O^9 = OH.C^6H^3[O.OC^6H^3(OH)^2]^2$ wird erhalten durch elektrolytische Oxydation von (28 g) Pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$, welches in (500 ccm) Wasser gegeben ist, in dem (50 g) Na^2SO^4 und (10 ccm Normal-)Schwefelsäure gelöst sind. Die besten Resultate gibt eine schnell rotierende Anode aus Platiniridium und eine Kathode aus Blei oder Graphit. Stromstärke 4 bis 6 A. bei 8 bis 10 Volt. Ausbeute: 37 bis 45% der theoretischen Menge in Reinprodukt[4]).

Es bildet rote, schwer lösliche Nadeln, die oberhalb 220° schmelzen.

Azoverbindungen.

Zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- und Hydrazoverbindungen arbeitet man am besten mit Lösungen der

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 76922.
[2]) Dieselbe, D.R.P. Nr. 41518.
[3]) J. Möller, Zeitschr. f. Elektroch. 7, p. 741 (1901).
[4]) A. G. Perkin u. F. M. Perkin, Proc. chem. Soc. 19, p. 58 (1903).

ersteren in wässerigem Alkohol bei Siedehitze, indem man Natriumacetat (statt Natronlauge) benutzt, um die Lösung leitend zu machen; dabei schont man die Tondiaphragmen, und es wird die Löslichkeit der Nitrokörper weniger herabgedrückt. Als Elektrolysiergefäß dient ein schlankes Becherglas, in welches die Tonzelle, welche einen Zylinder aus Nickeldrahtnetz als Kathode enthält, eingesetzt wird. Die Platinanode taucht in kalt gesättigte wässerige, chlorfreie Sodalösung und zwar muß auf je eine zuzuführende Ampèrestunde mindestens 15 cc Sodalösung berechnet werden. Die Lösungen werden heiß eingefüllt und geraten durch die Stromwärme leicht ins Sieden, wobei der obere leere Teil des Becherglases die Rolle des Kühlers übernimmt. Die Reduktion zur Azoverbindung ist bei 8 bis 16 A. auf 1 qdm Kathodenoberfläche nach 20 bis 40 Minuten beendet; sobald die Reduktion zum Hydrazokörper anhebt, wird an der Kathode Wasserstoff frei; dann muß die Stromdichte auf 1 bis 4 A. auf 1 qdm herabgesetzt werden, damit die Stromverluste nicht übermäßig groß werden. Eine weitere Wasserstoffaufnahme unter Spaltung in 2 Mol. Diamin tritt nur selten ein, so daß man bei Stromdurchgang nach beendeter Reduktion erkalten lassen kann, wodurch eine Oxydation der Hydrazoverbindung durch den Luftsauerstoff verhindert wird [1]).

Zur Darstellung von Benzidin geht man zweckmäßig von Azoxy- oder Azobenzol (nicht vom Nitrobenzol) aus, wobei man in saurer Lösung an Quecksilberkathoden 80% der theoretischen Ausbeute erhält. Ueber die Reduktionsversuche zu Benzidin in saurer Lösung mit verschiedenen Metallkathoden s. [2]).

Ferner s. S. 603.

Azoxybenzol, $C^{12}H^{10}N^2O = C^6H^5N.O.N.C^6H^5$, wird erhalten (s. o.), wenn eine Lösung von Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge oder Natriumacetatlösung der Einwirkung des elektrischen Stromes unter Anwendung einer durch ein Diaphragma in zwei Abteilungen geteilten Zelle, verdünnter Kalilauge oder Sodalösung als Anodenflüssigkeit und einer Bleiplatte oder Quecksilberschicht als Kathode bei einer Stromdichte von 1 bis 2 A. pro Quadratdezimeter ausgesetzt wird. Es geht an einer Quecksilberkathode in saurer Lösung in Benzidin über (Löb).

Es bildet lange, gelbe, rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 36°, ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich.

p-Diamidoazooxybenzol, $NH^2.C^6H^4N.O.N.C^6H^4NH^2$, entsteht als bei 275° schmelzende Diacetylverbindung, wenn p-Nitracetanilid in neutral gehaltener Lösung elektrolysiert wird. Die Kathodenflüssigkeit enthält das Anilid und Natriumacetat in 90%igem Alkohol gelöst; als Anodenflüssigkeit wird Soda verwendet. $D_{100} = 1,4$ A.

Das p-Diamidoazoxybenzol ist ein grünliches Kristallpulver vom Schmelzpunkt 190°.

Azobenzol, $C^{12}H^{10}N^2 = C^6H^5N:N.C^6H^5$, entsteht unter denselben Bedingungen wie das Azoxybenzol und gleichzeitig mit ihm [3]) (vgl. oben).

[1]) K. Elbs u. O. Kopp, Zeitschr. f. Elektroch. 5, p. 108; Elbs, daselbst 4. p. 499; K. Elbs u. Ed. Stohr, ebenda 9, p. 531 (1903).
[2]) W. Löb, ebenda 7, p. 320, 333, 597 (1900 bis 1901).
[3]) K. Elbs, Chem. Ztg. 1893, p. 210.

Als Kathodenflüssigkeit dient eine Lösung von 20 g Nitrobenzol und 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%igem Alkohol. Die höchste Stromdichte ist $D_{100} = 10$ A.; Dauer: 17,4 A.-Stunden; Ausbeute: 95% der Theorie (s. vor. S. Fußnote [1]). Bei der Elektrolyse in konzentrierter Schwefelsäure nimmt Azobenzol 4 Hydroxyle auf und bildet[1])

Tetroxylazobenzol $C^{12}H^{10}N^{2}O^{4}$.

Man löst zu dem Zwecke das Azobenzol in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure und bringt diese Lösung als Anodenflüssigkeit in eine Tonzelle, die von konzentrierter Kalilauge oder Kaliumchromatlösung als Kathodenflüssigkeit umgeben ist. Unter Kühlung wird 5 Stunden mit 3 bis 4 A. elektrolysiert, der entstandene Schlamm mit Kalilauge extrahiert, abgegossen, mit Salzsäure gefällt und durch Wiederholung von Lösen und Fällen die dunkelgrüne, amorphe Verbindung gereinigt. Dieselbe gibt eine kristallinische, bei 240 bis 242° schmelzende Tetraacetylverbindung $C^{18}H^{18}N^{2}O^{7}$, die in saurer und alkalischer Lösung Wolle und Baumwolle echt gelb anfärbt.

Azobenzol kristallisiert in orangegelben, monoklinen Blättchen, die bei 68° schmelzen und bei 293° destillieren.

Hydrazobenzol, $C^{12}H^{12}N^{2} = C^{6}H^{5}NH.HNC^{6}H^{5}$, (s. o.) wird aus Nitrobenzol[2])[3]) oder aus Azobenzol[4]) gewonnen. Nach der Reduktion zu Azobenzol reduziert man zum Hydrazobenzol mit 2 bis 3 A. auf D_{100} unter Aufwendung von 10% über der theoretischen Strommenge von 4,35 A.-Stunden. Ausbeute: 90% der Theorie[4]).

Hydrazobenzol bildet farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 131°. Es lagert sich in saurer Lösung leicht in Benzidin $NH^{2}.C^{6}H^{4}.C^{6}H^{4}.NH^{2}$ (Schmelzpunkt 122°) um (s. o.).

Amidoazobenzol, $C^{12}H^{11}N^{3} = NH^{2}.C^{6}H^{4}.N:N.C^{6}H^{5}$, geht durch elektrolytische Reduktion in p-Phenylendiamin $C^{6}H^{4}(NH^{2})^{2}$ über[5]).

p-Azoxytoluol, $C^{14}H^{14}N^{2}O = (CH^{3}.C^{6}H^{4})^{2}N^{2}O$, wird durch Elektrolyse von p-Nitrotoluol in alkalischer Lösung mit 1 bis 2 A. Stromdichte pro Quadratdezimeter gewonnen.

Es bildet orangegelbe Nadeln oder monokline Prismen (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 75°.

o-Azotoluol, $C^{14}H^{14}N^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.N:N.C^{6}H^{4}.CH^{3}$. Als Kathodenflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 18 g o-Nitrotoluol und 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%igem Alkohol und elektrolysiert mit $D_{100} = 14$ A. bei 14,2 A.-Stunden Stromverbrauch[4]).

Rote Prismen vom Schmelzpunkt 55°.

o-Hydrazotoluol, $C^{14}H^{16}N^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.NH.NH.C^{6}H^{4}.CH^{3}$. Nach Bildung von o-Azotoluol reduziert man weiter mit $D_{100} = 2$ bis 3 A. und 3,7 bis 3,8 A.-Stunden.

Bei 165° schmelzende Blättchen.

p-Azotoluol, $C^{14}H^{14}N^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.N:N.C^{6}H^{4}CH^{3}$, wird analog der o-Verbindung erhalten. Die höchste Dichte auf 100 qcm ist 16 A.[4]).

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

---

[1]) Joh. Heilpern, Zeitschr. f. Elektroch. 4, p. 89.
[2]) C. Häußermann, Chem. Ztg. 1893, p. 129 u. 209.
[3]) Straub, D.R.P. Nr. 7973.
[4]) Elbs u. Kopp, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 108.
[5]) Fölsing, daselbst 2, p. 30.

p-Azotoluoldisulfonsäure,

$$C^{14}H^{14}N^2S^2O^6 = {HSO^3 \atop CH^3}\!\!>\!C^6H^3.N:N.C^6H^3\!<\!{CH^3 \atop HSO^3},$$

entsteht als Endprodukt der elektrolytischen Reduktion von „Sonnengelb", p-Azostilbendisulfonsäure und von p-Dinitrostilbendisulfonsäure in alkalischer Lösung. Der Farbstoff „Sonnengelb" ist durch seine Reduktionsprodukte als im wesentlichen aus p-Azoxystilbendisulfonsäure bestehend identifiziert [1]).

p-Hydrazotoluol, $C^{14}H^{16}N^2 = CH^3.C^6H^4.NH.NH.C^6H^4.CH^3$, entsteht wie die o-Verbindung mit 2 A. Stromdichte.

Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 126°.

o-Azo-o-Xylol, $C^{16}H^{18}N^2 = (CH^3)^2.C^6H^3.N:N.C^6H^3(CH^3)^2$. Man verwendet eine Lösung von 10 g p-Nitro-o-Xylol und 5 g Natriumacetat in 200 ccm 70%igem Alkohol. $D_{100} = 12$ A. [2])

Rote Nadeln vom Schmelzpunkt 140 bis 141°.

p-Hydrazo-o-Xylol, $C^{16}H^{20}N^2 = (CH^3)^2.C^6H^3.NH.NH.C^6H^3(CH^3)^2$. Die Azoverbindung wird mit $D_{100} = 3$ A. weiter reduziert.

Gelbweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 106 bis 107°.

m-Diamido-Azobenzol, $C^{12}H^{12}N^4 = NH^2.C^6H^4N:N.C^6H^4NH^2$. Als Kathodenflüssigkeit dient eine Lösung von 20 g m-Nitranilin und 5 g Natriumacetat in 20 ccm 70%igem Alkohol und eine Stromdichte $D_{100} = 12$ A. [2])

Dunkelorange Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 151°.

m-Diamido-Hydrazobenzol, $C^{12}H^{14}N^4 = NH^2.C^6H^4.NH.NH.C^6H^4NH^2$, wird aus der vorigen Verbindung mit $D_{100} = 2$ bis 3 A. erhalten; es fällt beim Erkalten der Lösung fast vollständig als Kristallpulver aus.

Es bildet kleine, durchsichtige, rhomboëderähnliche Kristalle, die unscharf bei 152° schmelzen, fast unlöslich sind in Wasser, Aether, Ligroin, Benzol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Oxydiert sich bei Gegenwart von Wasser rasch, aber unvollständig zu m-Diamido-Azobenzol. Säuren lagern es zu m-Diamidobenzidin um.

p-Diamido-Hydrazobenzol, $C^{12}H^{14}N^4 = NH^2.C^6H^4.NH.NH.C^6H^4NH^2$, entsteht leicht bei der elektrolytischen Reduktion von p-Diamidoazoxybenzol in Natriumacetatlösung mit $D_{100} = 6$ bis 7 A. [3]).

Gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 145°.

m-Diamido-o-Azotoluol, $C^{14}H^{16}N^4 = NH^2.C^7H^6N:N - C^7H^6NH^2$. Man elektrolysiert 20 g m-Nitro-o-Toluidin und 6 g Natriumacetat in 300 ccm 60%igem Alkohol mit $D_{100} = 4$ bis 5 A.; theoretischer Stromverbrauch: 14,1 A.-Stunden; Ausbeute: 80 bis 90 % der Theorie. Bei höherer Stromdichte entsteht als Nebenprodukt m-Toluylendiamin, das die Kristallisation verhindert.

Die Verbindung entsteht in mehreren Modifikationen, welche die Schmelzpunkte 132 bis 133°, 142 bis 145°, 157 bis 158° zeigen. Die niedriger schmelzenden

---

[1]) Elbs u. Kremann, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 417 (1903).
[2]) Elbs u. Kopp, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 108.
[3]) H. Sonneborn, Zeitschr. f. Elektroch. 6, p. 609 (1900).

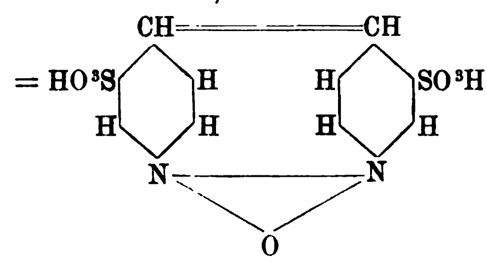
Substanzen gehen durch konzentrierte Schwefelsäure in die Modifikation vom Schmelzpunkt 157 bis 158° über[1]).

m-Diamido-o-Hydrazotoluol, $C^{14}H^{18}N^{4} = NH^{2} . C^{7}H^{6}NH . NH . C^{7}H^{6}NH^{2}$, entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn man deren Lösung mit $D_{100} = 2$ bis 3 A. und 4 A.-Stunden weiter reduziert. Die Ausbeute beträgt nur 40 bis 50% der Theorie, weil man die Reaktion unterbrechen muß, bevor die theoretische Strommenge zugeführt ist, um möglichst die Bildung von m-Toluylendiamin zu verhindern. Man kühlt das Reaktionsprodukt schnell ab, saugt die Kristalle ab und wäscht mit absolutem Alkohol und darauf mit Petroläther.

Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 178°; wenig löslich in Alkohol[1]).

p-Azoxystilben, $C^{14}H^{10}N^{2}O$, s. S. 612[2]).

p-Azoxystilbendisulfonsäure, $C^{14}H^{10}N^{2}S^{2}O^{7}$



ist der Hauptbestandteil des Farbstoffs „Sonnengelb". Sie geht in alkalischer Lösung in p-Azotoluoldisulfonsäure als Endprodukt der elektrolytischen Reduktion über. In saurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür entstehen p-Diaminostilbendisulfonsäure und p-Toluidinsulfonsäure[2]).

p-Azodibenzyldisulfonsäure, $C^{14}H^{12}N^{2}S^{2}O^{6}$, s. S. 612[2]).

m-Azoxyacetophenon, $C^{16}H^{14}N^{2}O^{3} = CH^{3} . CO . C^{6}H^{4}N(O)N . C^{6}H^{4} . CO . CH^{3}$, wird durch Reduktion von m-Nitroacetophenon in alkalischer Lösung nach Elbs gewonnen[3]).

Ockergelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 130 bis 131°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Aceton, Alkohol und Benzol.

m-Azoacetophenon, $C^{16}H^{14}N^{2}O^{2} = CH^{3} . CO . C^{6}H^{4}N : N . C^{6}H^{4} . CO . CH^{3}$, entsteht zu 83% der Theorie neben der vorigen Verbindung.

Kleine gelbrote Kristalle, die bei 97° sintern und bei 105° unscharf schmelzen; fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Benzol.

m-Azoxybenzophenon, $C^{26}H^{18}N^{2}O^{3} = C^{6}H^{5} . CO . C^{6}H^{4}N(O) : N . C^{6}H^{4} . CO . C^{6}H^{5}$, entsteht[3]) aus m-Nitrobenzophenon in alkalischer Lösung.

Hellgelbe glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 127°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Aceton.

---

[1]) Elbs u. Schwarz, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 113.
[2]) Elbs u. Kremann, ebenda 9, p. 417 (1903).
[3]) Elbs u. Wogrinz, Zeitschr. f. Elektr. 9, p. 429 (1903).

m-Azobenzophenon, $C^{26}H^{18}N^2O^2 = C^6H^5.CO.C^6H^4N:N.C^6H^4.CO.C^6H^5$, entsteht neben der vorigen Verbindung.

Gelbrote Kristalle vom Schmelzpunkt 154 bis 155°. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton und Benzol.

o-Azoxybenzoësäure, $C^{14}H^{10}N^2O^5 = COOH.C^6H^4N\overset{O}{\frown}N.C^6H^4.COOH$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrobenzoësäure (s. d.) in alkalischer Lösung[1]).

Sie bildet nahezu farblose, mikroskopische Blättchen vom Schmelzpunkt 238 bis 240°, ist wenig löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, wird aber von heißem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen.

o-Azobenzoësäure, $C^{14}H^{10}N^2O^4 = COOH.C^6H^4.N:N.C^6H^4.COOH$, durch elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung aus o-Nitrobenzoësäure (s. S. 631) erhalten,

bildet haarfeine dunkelgelbe Nadeln, die bei 237° unter Zersetzung schmelzen[1]).

m-Azobenzoësäure, $C^{14}H^{10}N^2O^4 = COOH.C^6H^4.N:N.C^6H^4.COOH$, wird durch elektrolytische Reduktion von m-Nitrobenzoësäure (s. S. 632) in alkalischer Lösung gewonnen[1]).

Sie stellt ein kaum gelblich gefärbtes amorphes Pulver dar, das sich beim Erhitzen zersetzt und in Wasser und Aether sehr wenig löslich ist.

p-Azobenzoësäure, $C^{14}H^{10}N^2O^4 = COOH.C^6H^4.N:N.C^6H^4.COOH$, welche durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrobenzoësäure entsteht,

ist ein fleischfarbenes amorphes Pulver, das sich beim Schmelzen zersetzt und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist[1]).

Die **Darstellung gemischter Azoverbindungen** gelingt durch gemeinsame elektrolytische Reduktion äquimolekularer Mengen der Nitroderivate der Komponenten in alkalischer Flüssigkeit bei Verwendung von Platin- oder Quecksilberelektroden[2]).

m-m-Azobenzoësäurebenzylalkohol, $C^{14}H^{12}N^2O^3 = m\text{-}COOH.C^6H^4.N:N.C^6H^4.CH^2.OH$, entsteht aus m-Nitrobenzaldehyd.

gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 182 bis 183°; leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Azo-p-Toluol-m-Benzoësäure, $C^{14}H^{12}N^2O^2 = p\text{-}CH^3.C^6H^4.N:N.C^6H^4COOH.m$, wird aus p-Nitrotoluol und m-Nitrobenzoësäure erhalten.

Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 192°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-m-Sulfoazobenzoësäure, $C^{12}H^{10}N^2SO^5 = m\text{-}SO^3H.C^6H^4.N:N.C^6H^4.COOH\text{-}m$, wird aus Nitrobenzolsulfonsäure und Nitrobenzoësäure gewonnen.

Gelbe undeutliche Blättchen, unschmelzbar; leicht mit gelber Farbe löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Azo-p-Amidobenzol-m-Benzoësäure, $C^{13}H^{11}N^3O^2 = p\text{-}NH^2.C^6H^4.N:N.C^6H^4COOH\text{-}m$, entsteht aus p-Nitranilin und m-Nitrobenzoësäure.

Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schwach rotgelb gefärbte Nadeln.

---

[1]) Löb, Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 533.
[2]) Löb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, p. 2204 (1898).

Azo-p-Amidosulfo-m-Benzoësäure, $C^{13}H^{11}N^{3}SO^{5} = p\text{-}NH^{2}$. (HSO^{3}) . $C^{6}H^{3}$. N : N . $C^{6}H^{4}$. COOH, wird aus m-Nitrobenzoësäure und p-Nitranilinsulfosäure gewonnen.

Gelbrote Kristalle.

Azo-p-Dimethylamidobenzol-m-Benzoësäure, $C^{15}H^{15}N^{3}O^{2}$ $= p\text{-}(CH^{3})^{2}$. N . $C^{6}H^{4}$. N : N . $C^{6}H^{4}$. COOH-m, wird aus m-Nitrobenzoësäure und p-Nitrodimethylanilin erhalten.

Pyridin, Chinolin, Alkaloide.

Pyridin, $C^{5}H^{5}N$,

entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen; es stellt eine scharf und penetrant riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 114,8° und dem spez. Gew. 1,0033 bei $\frac{0^0}{4^0}$ dar, die in Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu Salzen verbindet.

Wird Pyridin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung der Elektrolyse unterworfen, so beobachtet man nach F. B. Ahrens an der Kathode die Abscheidung von Schwefel und starke Schwefelwasserstoffentwicklung; bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurde nur Pyridin wiedergewonnen.

Wird Pyridin in großem Ueberschuß 10%iger Schwefelsäure gelöst und in einer von 10%iger Schwefelsäure umgebenen Tonzelle mit einer Bleikathode und einer Stromdichte $D_{100} = 12$ A. elektrolysiert, so beobachtet man nach F. B. Ahrens lange Zeit fast gar keine Wasserstoffentwicklung; erst allmählich nimmt dieselbe zu und wird schließlich sehr lebhaft. Die Temperatur steigt bis gegen 55°. Unterbricht man die Reaktion nicht zu früh, so gelingt es, fast alles Pyridin in Piperidin überzuführen [1]).

α-**Methylpyridin**, α-Pikolin, $C^{6}H^{7}N = CH^{3}$. $C^{5}H^{4}N$, ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 133,5° und dem spez. Gew. 0,96161 bei $\frac{0^0}{4^0}$. Es geht bei der elektrolytischen Reduktion in α-Pipekolin über (F. B. Ahrens).

Piperidin, Hexahydropyridin, $C^{5}H^{11}N$, stellte F. B. Ahrens durch elektrolytische Reduktion von Pyridin (s. o.), sowie von Nitrosopiperidin dar.

Es ist eine starke, nach Ammoniak und Sperma riechende, wasserhelle, leicht flüchtige Base vom Siedepunkt 105°.

Das Piperidin erfährt, in 30%iger Schwefelsäure gelöst, bei Anwendung von Platinelektroden, einer Anodenstromdichte $D_{100} = 16$ A. und einer Spannung von 4,6 bis 3,7 Volt keine Oxydation. Während des Versuches wurde die Zelle mit Wasser gekühlt, so daß die Temperatur 38° nicht überschritt.

Nitrosopiperidin, $C^{5}H^{10}(NO)N$,

wird durch Behandeln von Piperidinchlorhydrat mit Natriumnitrit als gelbliches Oel vom Siedepunkt 218° und dem spez. Gew. 1,0659 bei 16,5° gewonnen.

---

[1]) E. Merck, D.R.P. Nr. 90308 von 1896.

Bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung entsteht nach F. B. Ahrens an der Kathode Piperylhydrazin, $C^5H^{10}N.NH^2$, eine bei 143 bis 145° siedende, scharf riechende Base, Piperidin und Ammoniak.

Gute Ausbeuten wurden erhalten bei Anwendung von 10%iger Schwefelsäure in 20facher Menge, einer Stromdichte von 14 A. auf 100 qcm und einer Spannung von 5 bis 6 Volt. Die Kathode bestand aus einer Bleiplatte; die Anoden waren zu beiden Seiten derselben angeordnet und bestanden aus Platinblechen; sie hingen in 10%iger Schwefelsäure. Die Nitrosolösung befand sich in einem Tonkasten.

An der Anode wurde Nitrosopiperidin gespalten; es entstand ein Diamin $C^{10}H^{18}N^2$ der Fettreihe und zwei isomere Amidovaleriansäuren neben Salpetersäure und Piperidin[1]).

α-Pipekolin, α-Methylhexahydropyridin, α-Methylpiperidin, $C^6H^{13}N = CH^3.C^5H^9NH$, wird bei der Elektrolyse von α-Pikolin und von Nitroso-α-Pipekolin nach Ahrens gewonnen.

Es ist eine bei 120° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,86 bei 0°.

Nitroso-α-Pipekolin, $C^6H^{12}N^2O = CH^3.C^5H^9N.NO$, ist ein gelbes Oel, welches bei der elektrolytischen Reduktion unter bei Nitrosopiperidin näher angegebenen Umständen in α-Methylpiperylhydrazin, $CH^3.C^5H^9N.NH^2$, eine scharf riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 163°, α-Pipekolin und Ammoniak übergeht. An der Anode verläuft die Reaktion unter Bildung eines Diamins und einer Amidokapronsäure vom Schmelzpunkt 214 bis 215°[2]).

In derselben Weise lieferten die Nitrosoverbindungen der homologen Piperidine bei der elektrolytischen Reduktion die homologen Piperylhydrazine; dargestellt wurden α, β, γ-Methylpiperylhydrazin, αα'- und αγ-Dimethylpiperylhydrazin, sym. Trimethyl- und Methyläthylpiperylhydrazine.

Benzylpiperidin, $C^5H^{10}N.CH^2.C^6H^5$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure mit Bleikathode zu 77 % aus Benzoylpiperidin, $C^5H^{10}.N.CO.C^6H^5$ [3]).

Chinolin, C^9H^7N,

findet sich im Steinkohlenteer und entsteht auf mannigfache Weise bei der Zersetzung gewisser Alkaloide, sowie aus Nitrobenzol, Anilin, Glyzerin und Vitriolöl. — Es stellt eine bei 241° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,1081 bei 0° und eigentümlichem Geruche dar.

F. B. Ahrens unterwarf dasselbe, in 10%iger Schwefelsäure gelöst, der Elektrolyse. Der Kathodenraum war ein Tonkasten, die Kathode eine Bleiplatte von 49 qcm wirksamer Oberfläche; als Anoden dienten zwei Platinbleche von je 30 qcm wirksamer Oberfläche, die zu beiden Seiten des Kathodenraumes angeordnet waren. Die Stromstärke betrug 8,5 A., die Spannung 5,5 Volt; die Reaktionstemperatur 53°. Die Elektrolyse dauerte 2 bis 3 Stunden.

An der Kathode entstand in fast quantitativer Ausbeute eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, welche nach der Reinigung ein fast weißes, unterhalb 100° schmelzendes Pulver lieferte von der empirischen Zusammensetzung C^9H^9N, welches mit Natriumnitrit und Salzsäure die Verbindung C^9H^8NNO einging. In geringer Menge ent-

[1]) F. B. Ahrens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, p. 533 u. **31**, p. 2272 (1898).
[2]) Widera, ebenda **31**, p. 2276.
[3]) Baillie u. Tafel, daselbst **32**, p. 74 (1899).

stand Hydrochinolin, $(C^9H^9N)^2$, vom Schmelzpunkt 161° und Tetrahydrochinolin, $C^9H^{11}N$, vom Siedepunkt 244°.

An der Anode tritt gleich nach Stromschluß eine tiefrote Färbung auf; das saure Reaktionsprodukt scheidet beim Stehen über Nacht glänzende, braune Nädelchen ab, die in schwefelsaurer Lösung Wolle gelblichgrün anfärben. Die Nadeln sind fast unlöslich.

Aethyltetrahydrochinolin, $C^9H^{10}N \cdot C^2H^5$, wird in guter Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit Bleikathode von Acetyltetrahydrochinolin, $C^9H^{10}N \cdot CO \cdot CH^3$, als gelbliches, bei 256 bis 258° siedendes Oel erhalten [1]).

Chinaldin, $C^{10}H^9N = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH:CH \\ N:\dot{C}.CH^3 \end{matrix} \right.$,

eine schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 246 bis 247°.

Die elektrolytische Reduktion erzeugt Hydrochinaldin, $(C^{10}H^{10} . NH)^3$, eine amorphe, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, feste Base, und Tetrahydrochinaldin, $C^{10}H^{13}N$,

eine bei 246 bis 248° unter 709 mm Druck siedende Flüssigkeit, für welche die blutrote Farbenreaktion charakteristisch ist, welche ihre Salze in Eisenchlorid, Chromsäure und Ferricyankaliumlösungen hervorrufen.

4-Nitrochinolin, $C^9H^6N^2O^2$ = [Strukturformel: Chinolinring mit NO^2 in Stellung 4; Stellungen 1, 2, 3, 4, α, β, γ; N],

bildet sehr feine, glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure Kristallwasser abgeben und dann bei 72° schmelzen.

Bei der elektrolytischen Reduktion nach Gattermann entsteht

1,4-Oxyamidochinolin, $C^9H^8N^2O$ = [Strukturformel: Chinolinring mit NH^2 oben, OH unten, N],

welches aus der Lösung seines Sulfats, das in langen Nadeln kristallisiert, durch Natriumbikarbonat abgeschieden wird und bei 143° schmilzt.

Es bildet ein Dibenzoat, $C^9H^5N.O.OC.C^6H^5(NH.CO.C^6H^5)$, in farblosen, bei 205° schmelzenden Blättern und ein Diacetat, $C^9H^5N.O.OC.CH^3(NH.COCH^3)$, welches schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 206 bis 207° bildet [2]). Durch Schütteln der wässerigen Lösung des Sulfates mit Benzaldehyd erhält man die Benzylidenverbindung $C^9H^5N \left\langle \begin{matrix} N:CH.C^6H^5 \\ OH \end{matrix} \right.$.

1-o-Nitrochinolin, $C^9H^6N^2O^2$ = [Strukturformel: Chinolinring mit NO^2 in Stellung 1; Stellungen 1, 2, 3, 4, α, β, γ; N],

[1]) Thomas B. Baillie u. J. Tafel, daselbst **82**, p. 74 (1899).

[2]) Heyl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1939. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D.R.P. Nr. 80978.

kristallisiert aus kalten, alkoholischen Lösungen in zolllangen Spießen vom Schmelzpunkt 88 bis 89°.

Die elektrolytische Reduktion nach Gattermann führt zum

1-Amido-4-Oxychinolin, $C^9H^8N^2O$ = [Strukturformel: OH oben, NH^2 und N unten].

Dasselbe wird aus dem Sulfate mit Natriumacetat abgeschieden und so in Form von farblosen Kriställchen, die an der Luft schnell grün werden, erhalten. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Es löst sich in Kali und Natron, die Lösungen scheiden nach kurzem Stehen an der Luft blaugrüne Niederschläge ab[1]).

Das Sulfat, $C^9H^5N(NH^2)(OH)H^2SO^4$, wird aus dem elektrolytischen Reaktionsprodukte dadurch abgeschieden, daß man den Zellinhalt in das drei- bis vierfache Volum Wasser gießt und die Lösung einige Zeit im Eisschranke stehen läßt; sie erstarrt dann zu einem Haufwerke gelber Kristalle, die aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkristallisiert werden.

Das Diacetat, $C^9H^5N(NH.C^2H^3O)(O.C^2H^3O)$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 153 bis 154° schmelzen und an der Luft leicht nachdunkeln.

Das Dibenzoat, $C^9H^5N(NH.C^7H^5O)(O.C^7H^5O)$, bildet derbe Prismen vom Schmelzpunkt 180°.

4-Nitro-3-Toluchinolin, $C^{10}H^8N^2O^2$ = [Strukturformel: NO^2 in 4, H^3C in 3, Positionen 1, 2, 3, 4, β, α; N],

scheidet nach der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke direkt in schwefelgelben Kristallen das Sulfat des

4-Amido-1-Oxy-3-Toluchinolins,

$C^{10}H^{10}N^2O$ = [Strukturformel: NH^2 oben, H^3C, OH und N unten],

aus, welches, aus dem schwefelsauren Salze mit Soda abgeschieden und aus Wasser umkristallisiert, lange, bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 123° bildet[2]).

---

[1]) Heyl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1939. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D.R.P. Nr. 80978.

[2]) Heyl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1941.

Xanthin, $C^5H^4N^4O^2 = \begin{array}{l} HN-CO \\ \;|\quad\;\;| \\ OC\;\; C.NH\diagdown \\ \;|\quad\;\;\| \qquad\;\; CH, \\ HN-C-N\diagup \end{array}$ wird in 75%iger Schwefelsäure bei höchstens 12° C. durch den Strom zu Desoxyxanthin, 2-Oxy-1,6-Dihydropurin,

$$C^5H^6N^4O + H^2O = \begin{array}{l} HN-CH^2 \\ \;|\quad\;\;| \\ OC\;\; C.NH\diagdown \\ \;|\quad\;\;\| \qquad\;\; CH, \\ HN-C-N\diagup \end{array}$$

reduziert [1].

3-Methylxanthin, $C^6H^6N^4O^2 = \begin{array}{l} \quad\;\; HN-CO \\ \qquad\;|\quad\;\;| \\ \qquad OC\;\; C.NH\diagdown \\ \qquad\;|\quad\;\;\| \qquad\;\; CH, \\ H^3C.N-C-N\diagup \end{array}$ geht bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure bei 10 bis 14° in 3-Methyldesoxyxanthin (3-Methyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin),

$$C^6H^8N^4O + H^2O = \begin{array}{l} \quad\;\; HN-CH^2 \\ \qquad\;|\quad\;\;| \\ \qquad OC\;\; C.NH\diagdown \\ \qquad\;|\quad\;\;| \qquad\;\; CH \\ H^3C.N-C-N\diagup \end{array} + H^2O,$$

über; Kristalle, die sich zwischen 210 bis 220°, ohne zu schmelzen, zersetzen [2].

7-Methylxanthin, Heteroxanthin, $C^8H^6N^4O^2 = \begin{array}{l} HN-CO \\ \;|\quad\;\;| \\ OC\;\; C.N\diagup CH^3, \\ \;|\quad\;\;\| \qquad\diagdown CH \\ HN-C.N\diagup \end{array}$ wird in 50%iger Schwefelsäure in einer Kältemischung durch den Strom zu 7-Methyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin (Desoxyheteroxanthin), $\begin{array}{l} HN-CH^2 \\ \;|\quad\;\;| \\ OC\;\; C.N\diagup CH^3, \\ \;|\quad\;\;\| \qquad\diagdown CH \\ HN-C.N\diagup \end{array}$ Kristalle, die sich bei 260 bis 264° zersetzen, reduziert [2].

Dimethylxanthin, Theobromin, $C^7H^8N^4O^2$, geht bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung in Desoxytheobromin (3,7-Dimethyl-2-Oxy-1,6-Dihydropurin), $C^7H^{10}N^4O$ — gegen 215° schmelzende Kristalle — über [3].

Trimethylxanthin, Methyltheobromin, Kaffein, $C^8H^{10}N^4O^2$, wird, in schwefelsaurer Lösung mit Bleikathode elektrolysiert, zu Desoxykaffein, $C^8H^{12}N^4O$, Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 148° [4].

---

[1]) Tafel u. Ach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, p. 1165 (1901).
[2]) J. Tafel u. A. Weinschenk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, p. 3369 (1900).
[3]) J. Tafel, daselbst 32, p. 3194 (1900).
[4]) Baillie u. Tafel, daselbst 32, p. 75.

Guanin, $C^5H^5N^5O = H^2N.C \cdots$ (HN—CO; C.NH; N—C—N; >CH), geht bei 16 bis 20° in 60%iger Schwefelsäure durch den Strom in Dexoxyguanin.

2-Amino-1,6-Dihydropurin, $H^2N.C \cdots$ (HN—CH²; C.NH; N—C—N; >CH), bei 204° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen, über[1]).

Tropin, $C^8H^{15}NO$, entsteht durch elektrolytische Reduktion von Tropinon, $C^8H^{13}NO$ [2]); daneben entsteht beim Arbeiten in schwach saurer Lösung bis zu 50% an angewandtem Tropinon ψ-Tropin. Die Trennung der beiden Reaktionsprodukte[3]) geschieht durch Eindampfen der Kathodenflüssigkeit, Uebersättigen mit Alkali, Extraktion mit Aether und Verdampfen des Aethers auf ein kleines Volum, worauf ψ-Tropin fast rein auskristallisiert.

Umgekehrt liefert[4]) die anodische Oxydation des Tropins und Pseudotropins in guter Ausbeute Tropinon. Als Elektroden dienen Bleiplatten.

Hydrokotarnin, $C^{12}H^{15}NO^3$, wird leicht aus Kotarnin, $C^{12}H^{15}NO^4$, gewonnen, wenn man 30 Gewichtsteile Rohkotarnin in 170 Gewichtsteilen verdünnter Schwefelsäure (1:5) löst und unter Anwendung von Platinelektroden und verdünnter Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit, mit einem Strome elektrolysiert, dessen Dichte an der Kathode ca. 3,5 A. beträgt, während die Badspannung ca. 5,3 Volt ist. Die Reaktion ist beendet, sobald Ammoniak rein weißes Hydrokotarnin vom Schmelzpunkt 55° fällt[5]).

Hydrastinin, $C^{11}H^{13}NO^3$, geht unter denselben Bedingungen in Hydrohydrastinin, $C^{11}H^{13}NO^2$, über[5]).

Strychnin, $C^{21}H^{22}O^2N^2 = C^{20}H^{22}ON\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\N\end{matrix}\right.$, geht bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung in Tetrahydrostrychnin, $C^{20}H^{22}O^2N\left\langle\begin{matrix}CH^2.OH\\NH\end{matrix}\right.$, und Strychnidin, $C^{20}H^{22}ON\left\langle\begin{matrix}CH^2\\|\\N\end{matrix}\right.$, über[6]).

Brucin, $C^{23}H^{26}N^2O^4 = [C^{20}H^{20}(OCH^3)^2ON]\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\N\end{matrix}\right.$, wird in

---

[1]) Tafel u. Ach, ebenda 34, p. 1170 (1901).
[2]) E. Merck, D.R.P. Nr. 96362.
[3]) E. Merck, D.R.P. Nr. 115517.
[4]) E. Merck, D.R.P. Nr. 118607.
[5]) Bandow u. R. Wolffenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, p. 1577.
[6]) J. Tafel, Ann. Chem. 301, p. 291 (1898); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, p. 2216 (1900).

schwefelsaurer Lösung durch den Strom zu Tetrahydrobrucin[1]), $[C^{20}H^{20}(OCH^3)^2ON]\langle{}^{CH^2OH}_{NH}$, und

Brucidin, $[C^{20}H^{20}(OCH^3)^2ON]\langle{}^{CH^2}_{N}$ (CH² und N durch Strich verbunden).

Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, Cinchonin, $C^{19}H^{22}N^2O$, Cinchonidin, $C^{19}H^{22}N^2O$, gehen bei der Elektrolyse an der Kathode in um 4 H reichere Verbindungen über, die aber nicht kristallisiert erhalten sind[2]).

Farbstoffe.

Auf dem Gebiete der Farbstoffe hat die Elektrochemie noch keine großen Erfolge zu verzeichnen. Wohl hat man beobachtet, daß der elektrolytische Sauerstoff aus Anilin, seinen Homologen und Verwandten Farbstoffe zu erzeugen vermag, doch sind dieselben in seltenen Fällen isoliert und identifiziert worden. Eine systematische Behandlung dieser chemischen Verbindungen ist daher zur Zeit noch nicht angebracht, und es wird genügen, in kurzen Zügen den Weg anzudeuten, welchen man bisher eingeschlagen hat.

Leitet man durch eine wäßrige Lösung eines Anilinsalzes unter Benutzung von Platin- oder Kohleelektroden den elektrischen Strom, so bildet sich an der Anode ein indigblauer Niederschlag, der vorzugsweise aus Anilinschwarz, $(C^6H^5N)^x$, besteht[3]) [4]); dasselbe kann durch Behandeln mit Wasser und Alkohol von den anderen Farbstoffen befreit und als samtschwarzes Pulver erhalten werden. Es ist bekannt, daß in den seltensten Fällen die Darstellung von Anilinschwarz in den Farbenfabriken vorgenommen wird, daß man es vielmehr in der Regel direkt auf der Faser erzeugt; in ähnlicher Weise soll auch das elektrisch abgeschiedene Anilinschwarz verwendet werden. Man sulfuriert dazu den Farbstoff durch Schwefelsäure und löst die Sulfosäuren in Alkalilauge; durch naszierenden Wasserstoff, der ja auch elektrolytisch zur Verfügung steht, werden die blauvioletten Lösungen entfärbt, worauf man das so gebildete „Anilinweiß" als Küpe benutzt.

In ähnlicher Weise entstehen durch elektrolytische Behandlung von Lösungen der Toluidine, Alkylaniline, des Diphenylamins[5]) und p-Phenylendiamins[6]) gelbe, braune, rote, violette und blaue Farbstoffe.

Nach Göppelsröder ist der elektrische Strom auch befähigt, Substitutionen zu veranlassen; so soll Fuchsin methyliert werden, wenn man es in wäßrig-methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Jodkalium längere Zeit elektrolysiert.

---

[1]) Moufang u. Tafel, Ann. Chem. **304**, p. 24 (1899).
[2]) Tafel u. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, p. 3291 (1901).
[3]) Coquillion, Compt. rend. **81**, p. 408.
[4]) Göppelsröder, Etudes électrochim. des dérivés du benzol. Mulhouse 1876. — Elektrolytische Darstellung der Farbstoffe. Reichenberg i. B. 1885. — Farbelektrische Mitteilungen. Mülhausen 1889. — Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe in Gegenwart oder Abwesenheit vegetabilischer oder animalischer Fasern. Mülhausen 1891.
[5]) Göppelsröder, l. c.
[6]) Fölsing, Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, p. 30.

Alizarin, $C^6H^4{<}{CO \atop CO}{>}C^6H^2{<}{OH\ (1) \atop OH\ (2)}$, und

Purpurin, $C^6H^4{<}{CO \atop CO}{>}C^6H{\left\langle {OH\ (1) \atop {OH\ (2), \atop OH\ (4)}} \right.}$

bilden sich bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Anthrachinon, $C^6H^4{<}{CO \atop CO}{>}C^6H^4$, und geschmolzenem Aetzkali an der Kathode.

Ebenfalls an der Kathode geht die Bildung der Indigoküpe vor sich; das Indigblau,

$$C^{16}H^{10}N^2O^2 = \begin{array}{c} C^6H^4 - CO - C = C - CO - C^6H^4 \\ \diagdown \quad\quad | \qquad\quad \diagdown \quad\quad | \\ NH \qquad\qquad NH \end{array},$$

ist ein neutraler Farbstoff, weder sauer noch basisch. Suspendiert man ihn in Natronlauge und wirkt reduzierend ein, so entsteht eine völlig farblose Lösung, welche das um zwei Wasserstoffatome reichere Indigweiß, $C^{16}H^{12}N^2O^2$ [1]) [2]):

$$\underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + H^2 = \underset{\text{Indigweiß}}{C^{16}H^{12}N^2O^2}$$

enthält. Das Indigweiß läßt sich der Faser imprägnieren und geht an der Luft wieder in Indigblau über. Diese Reduktion des Indigblaus zu Indigweiß läßt sich gut elektrolytisch ausführen, nur geht dabei die Reaktion leicht zu weit und führt zu Zersetzungsprodukten des Indigweiß.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) hat durch elektrolytische Oxydation eine Reihe von gelben Beizenfarbstoffen aus aromatischen Oxykarbonsäuren, wie sym. m-Dioxybenzoësäure (s. d.), Gallussäure (s. d.), Tannin, Gallussäureäthylester, Gallaminsäure, Gallanilid, Protokatechusäure, β-Resorcylsäure, den 3-Oxybenzoësäuren, der Kresotinsäure (vom Schmelzpunkt 172°), dargestellt[4]).

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel führt die gelben alkalischen Kondensationsprodukte der p-Nitrotoluolsulfonsäure — Azoxy-, Azo-, Dinitrostilbendisulfoderivate — durch Elektrolyse an der Kathode in Orangefarbstoffe über, indem sie die Elektrodenräume durch ein Diaphragma trennt und beide mit verdünnten Lösungen von Soda, Alkali- oder Erdalkalihydrat anfüllt; der Kathodenraum enthält außerdem die gelbe Azoxy- etc. Verbindung. Die Kathoden bestehen aus Platin, Nickel, Eisen oder Kohle, und das Bad wird auf 98 bis 100° gehalten; bei Anwendung von Quecksilber als Kathode genügt eine Temperatur von 40 bis 60°. Die günstigste Stromdichte liegt zwischen 5 und 15 A. pro 1 qdm. Die Elektrolyse ist beendet, wenn eine Probe nach dem Verdünnen mit der 20- bis 30fachen Menge Wasser auf Filtrierpapier einen roten, von gelben Schattierungen freien Fleck gibt.

---

[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius, Brüning & Co. in Höchst a. M.; D.R.P. Nr. 139567.

[2]) Arthur Binz, Zeitschr. f. Elektr. 5, p. 5 u. 9, p. 599 (1903).

[3]) D.R.P. Nr. 85390.

[4]) Engl. Pat. Nr. 22482.

Bei länger fortgesetzter Einwirkung werden die Orangefarbstoffe zerstört und es entsteht Diamidostilbendisulfosäure[1]).

Durch Elektrolyse eines Gemisches von Anilinchlorhydrat und Anilin erhielt E. C. Szarvosy[2]) an der Anode Indulinfarbstoffe; isoliert wurden Indulin, $C^{18}H^{13}N^{3}$; B 4 Anilidoindulin, $C^{24}H^{18}N^{4}$; Indulin 6B, $C^{30}H^{23}N^{5}$; Azophenin, $C^{36}H^{29}N^{5}$.

Nach W. Löb[3]) entstehen bei der elektrolytischen Reduktion eines Gemisches von aromatischen Aminen mit ihren Chlorhydraten bei Zimmertemperatur Farbstoffe, die den Indulinen und Nigrosinen ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch sind.

Indulinartige Farbstoffe entstehen auch durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von aromatischen Nitrokörpern mit aromatischen Basen in rauchender Salzsäure von 1,19 Dichte bei Zimmertemperatur.

Triphenylmethanfarbstoffe erhält die Gesellschaft für chemische Industrie[4]) auf elektrochemischem Wege, indem sie diejenigen Nitroleukokörper der Triphenylmethanreihe, welche eine Nitrogruppe in Parastellung zur Methangruppe enthalten, bei Gegenwart von Säuren elektrolytisch reduziert. So verwendet sie zur Farbstoffbildung p-Nitrodiamidotriphenylmethan; p-Nitrodiamido-o-Ditolylphenylmethan; p-Nitrotetramethyl- (bezw. Aethyl-) Diamidotriphenylmethan; p-Nitrodimethyl- (bezw. Aethyl-) Diamido-o-Ditolylphenylmethan; p-Nitrodimethyl- (bezw. Aethyl-) Dibenzyldiamidotriphenylmethandisulfosäure; p-Nitrodibenzyldiamido-o-Ditolylphenylmethandisulfosäure.

Man gewinnt z. B. p-Rosanilin, $\frac{H^2N.C^6H^4}{H^2N.C^6H^4}{>}C{<}\frac{C^6H^4NH^2}{OH}$, durch elektrolytische Reduktion von 10 Teilen p-Nitrodiamidotriphenylmethan in 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Anwendung eines Tondiaphragmas und von Strömen von 3 A. Dichte und 6 Volt Spannung. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß sich das mit Natriumacetat ausgefällte Reaktionsprodukt in Wasser vollkommen klar löst. Dann wird der Zelleninhalt mit 0,5 Teilen Wasser verdünnt, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und die Farbbase vorsichtig mit Ammoniak gefällt.

O. Fischers Paranitrobittermandelölgrün[5]) wird in derselben Weise durch elektrolytische Reduktion von 10 Teilen p-Nitrotetramethyl- (bezw. Aethyl-) Diamidotriphenylmethan in 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure oder 50%iger Essigsäure erhalten. Die Reduktion wird so lange fortgesetzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe, mit Natriumacetat versetzt, keine unveränderte Nitrobase an Aether abgibt. Dann wird die Lösung mit 2 bis 3 Teilen Wasser versetzt, eventuell filtriert, und der Farbstoff mit Natriumacetatlösung und Kochsalz gefällt. Seine Reinigung geschieht durch das Acetat, welches aus verdünnter Essigsäure in schönen, grün schimmernden Nädelchen kristallisiert.

---

[1]) Proc. Chem. soc. **15**, p. 194 (1899).
[2]) D.R.P. Nr. 116336.
[3]) W. Löb, Zeitschr. f. Elektr. **6**, p. 441 (1900).
[4]) D.R.P. Nr. 84607.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, p. 2528.

Ein dunkelvioletter Farbstoff wird in derselben Weise aus p-Nitrodibenzyldiamidoditolylphenylmethandisulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Eosin und andere Halogenderivate der **Fluoresceïngruppe** erhält die Soc. chim. des usines du Rhône anc. Gilliard, Monnet et Cartier, durch Elektrolyse der Fluoresceïne in alkalischer Lösung unter Anwendung eines Diaphragmas an der Anode unter gleichzeitigem Eintragen von Halogen in den Anodenraum. Der technische Effekt beruht dabei in der Regeneration des Halogens aus dem bei der Reaktion gebildeten Halogenwasserstoff [1]).

Farbstoffe der Methylenblaugruppe, obenan das Methylenblau,

$$N \diagup \begin{matrix} C^6H^3 - N = (CH^3)^2 \\ > S \\ C^6H^3 = N = (CH^3)^2 \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

, werden durch Elektrolyse einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösung von p-Amidodimethylanilin und analogen Körpern in verdünnter Schwefelsäure und Oxydation der zunächst entstehenden Leukoverbindungen erhalten [2]).

Es versteht sich von selbst, daß man da, wo der elektrische Strom zur Farbstoffbildung geeignet ist, ihn häufig direkt zum Färben auf der Faser wird verwenden können; da andrerseits unter dem Einflusse der Stromwirkung auch Farbstoffe zerstört werden, so kann man durch geeignete Vorkehrungen mit Hilfe der Elektrolyse die mannigfachsten Aufgaben in der Färberei, Druckerei etc. lösen, wie Göppelsröder [3]) in seinen unten angeführten Schriften dargelegt hat.

Farbstoffe „unbekannter Konstitution" aus natürlichen Farbhölzern mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, hat Göppelsröder und später Fölsing unternommen.

Hämatein, $C^{16}H^{12}O^6$, wird aus Blauholz oder Kampecheholz, in welchem Hämatoxylin, $C^{16}H^{14}O^6$, als Glukosid enthalten ist, durch Oxydation hergestellt. Vorteilhaft bedient man sich zu seiner Gewinnung aus geklärtem Blauholzextrakte der Elektrizität [4]). Zu dem Zwecke elektrolysiert man mit Nickelinelektroden bei 12° mit 12 A. und 60 Volt ½ Stunde lang, worauf man im Vakuum auf 25° Bé eindampft. Bei langsamer Abkühlung kristallisiert dann der größte Teil des Hämateins in kleinen roten Kristallen oder in dunkelgrün metallglänzenden, im durchfallenden Lichte roten Massen aus.

Brasilein, $C^{16}H^{12}O^5$, entsteht nach Fölsing in ähnlicher Weise. Eine Abkochung von Rotholz wird zunächst zur Fällung von Eiweißstoffen, Wachs und Harz plötzlich mittels Oberflächenkühlers von 80° auf 10° abgekühlt; das Filtrat — die Flotte — wird mit Nickelinelektrodenplatten ½ Stunde lang einem Strome von 12 A. und 60 Volt ausgesetzt und der sich an der Anode absetzende schwammige Niederschlag durch eine Bürstenvorrichtung kontinuierlich abgestrichen.

---

[1]) D.R.P. Nr. 108838 von 1899.

[2]) D.R.P. Nr. 31852.

[3]) L. c. und Oesterreichs Wollen- u. Leinenindustr., 5. Jahrg. 1885 u. 6. Jahrg. 1886: „Ueber Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse".

[4]) Fölsing, D.R.P. Nr. 80036.

Das Reaktionsprodukt liefert dann durch Eindampfen auf 20° Bé nach dem Erkalten ein mit kleinen, silberbronzeglänzenden Brasileinkristallen durchsetztes Extrakt.

Zuckerfabrikation.

Der elektrische Strom ist mehrfach herbeigezogen worden, um den Rübensaft der Rohzuckerfabriken vorzureinigen. Die meisten in dieser Hinsicht gemachten älteren Vorschläge haben Erfolge nicht aufzuweisen gehabt, dagegen hat ein elektrisches Reinigungsverfahren von Behm, Dammeyer & Schollmeyer[1]) nach den darüber bekannt gewordenen Betriebsresultaten Erfolge aufzuweisen. Nach diesem Verfahren wird der Saft von der Diffusion mit einer gewissen Menge Kalk alkalisch gemacht und in zwei Vorwärmer gebracht; in dem zweiten erhält er eine Temperatur von 72 bis 75° und tritt nun in das elektrische Scheidegefäß; in diesem sind sieben Zink- oder Aluminiumelektroden eingehängt, welche etwa 80 cm in den Saft hineinragen. Die Zelle ist ein eiserner, viereckiger Kessel, der durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt ist, von denen jeder 1500 l Rauminhalt hat. Die beiden Abteilungen werden abwechselnd mit dem Safte gefüllt, der dann während 10 Minuten mit einem Gleichstrom von 50 bis 60 A., entsprechend einer Stromdichte von 7 bis 14 A. pro Quadratmeter, und 6 bis 8 Volt elektrolysiert wird. Dabei bildet sich an der Kathode ein gelatinöser, grünlich-grauer Niederschlag, mit dessen Dicke sich der Widerstand mehr und mehr vergrößert, weshalb alle 8 Tage der Strom zur Reinigung umgekehrt wird, wobei die sich entwickelnden Gase die Niederschlagsschicht ablösen. Der elektrisch behandelte Saft wird filtriert und mit Kalk geschieden. Die Kosten der Einrichtung beschränken sich auf 2 bis 3 Tröge aus Eisenblech; der Verbrauch an Elektrodenmaterial soll nicht in Betracht kommen.

Die von Dammeyer in der Zuckerfabrik Ottleben mit diesem Verfahren in der Kampagne 1894/95 angestellten Betriebsversuche ergaben, daß man an Kalk bedeutend spart, indem man mit 2% als Zusatz zur Scheidung vollkommen ausreicht, und daß man ganz erheblich bessere Füllmassen gewinnt (die Betriebsresultate sind in der Elektrochem. Zeitschr. 1895, 2, 34 veröffentlicht).

Auch in der Zuckerfabrik Stepanowska hat man das Verfahren von Schollmeyer & Huber mit Erfolg angewendet[2]). Man arbeitet dort folgendermaßen: Der Diffusionssaft gelangt nach Austritt aus dem Meßgefäße in einen Schnitzelfänger, erhält dann eine Zugabe von 0,25% Kalk und wird auf 80° erwärmt. Der dadurch abgeklärte Saft wird elektrolysiert. Um den durch Ablagerung von Schlamm auf den Kathoden gebildeten Widerstand zu beseitigen, wechselt man von Zeit zu Zeit die Stromrichtung und bewirkt dadurch die Abstoßung des Niederschlages. Der ins Elektrodenreservoir gelangte schwarzrote Saft fließt nach 15 bis 20 Minuten mit schön gelblicher Farbe

[1]) D.R.P. Nr. 76853.

[2]) A. Baudry, Oest. Zucker. 1896, p. 238 und Schollmeyer, Elektroch. Zeitschr. 1897, p. 79.

zur Saturation. Von dieser Station ab offenbart sich die Wirkung der elektrischen Behandlung, indem die gewöhnlich benötigte Menge Kalk um 40 bis 50% herabgesetzt werden kann und die Saturation viel schneller und leichter erfolgt. Mit derselben Kesselzahl kann man ferner ohne Mühe die Arbeit um 25 bis 30% erhöhen und die Menge des zum Unterdrücken des Schaumes nötigen Fettes kann um 60 bis 70% herabgesetzt werden. Für die tägliche Verarbeitung von 4095 hl Rüben ist ein Strom von 5,5 Volt und 850 A. erforderlich. Die Wirkung der Elektrolyse erstreckt sich wesentlich auf die organischen und namentlich auf die stickstoffhaltigen Substanzen, die in fast dreifacher Menge gegen die gewöhnliche Saftreinigung gefällt werden.

Auch W. Bersch[1]) bestätigt nach seinen Erfahrungen in der Zuckerfabrik Lobkowitz die günstige Wirkung der Elektrolyse, die zu 50% Kalkersparnis führte.

Ein sehr ähnliches Verfahren wie das oben beschriebene wollen P. H. van der Weyde und O. Lugo in Anwendung bringen. Sie erhitzen den Diffusionssaft auf 95° und bringen ihn dann in flache Behälter mit Aluminiumelektroden bezw. mit Anoden aus Aluminium und Kathoden aus Kohle oder einem anderen, keine Nebenwirkung ausübenden Materiale. Die Stromspannung soll 4 bis 5 Volt, die Reaktionsdauer 5 bis 10 Minuten betragen.

Ein etwas sehr viel versprechendes Verfahren, über welches aber Betriebsresultate nicht bekannt geworden sind, haben Javaux, Gallois und Dupont ausgearbeitet[2]). Dasselbe will sämtlichen Zucker des Saftes als weiße Ware gewinnen, ohne zur Behandlung mit Schwefeldioxyd schreiten zu müssen und ohne Rückstände und Melasse zu erhalten. Danach wird der Saft mit Kalk oder Baryt versetzt und auf 85 bis 90° C. erhitzt; die so behandelten Säfte müssen schwach alkalisch sein, um Inversion zu vermeiden und gleichzeitig eine Menge organischer Verunreinigungen auszufällen. Man filtriert und elektrolysiert in folgender Weise. Die filtrierten Säfte fließen in Abteilungen, welche durch poröse Diaphragmen gebildet werden. Die Abteilungen für die Säfte sind von den Abteilungen für Wasser getrennt. Die Anoden tauchen in den Zuckersaft. Sie bestehen aus Platten von Oxyden des Mangans oder Aluminium für eine Reihe von Bottichen und aus Bleiplatten für eine zweite Reihe, in welche der Saft gelangt, nachdem er die erste Serie passiert hat. Die Kathoden der mit Wasser gefüllten Abteilungen können aus Kohle, Eisen oder anderen in Alkalien unlöslichen Stoffen bestehen.

Unter der Wirkung des Stromes werden die fremden Beimengungen zersetzt; die frei gewordenen Säuren werden durch die Anodenmaterialien gebunden, während die basischen Bestandteile in die Kathodenräume wandern.

Es soll sehr vorteilhaft sein, die Säfte zuerst mit Manganoxydanoden zu behandeln, weil die ersten durch den Strom in Freiheit gesetzten Säuren mit diesen Anoden vollkommen unlösliche Verbindungen bilden. Anderseits ist am Schlusse der Elektrolyse das leicht zu regenerierende Blei von großem Vorteile.

---

[1]) Oester.-ungar. Z. Zucker-Ind. u. Landw, **26**, p. 41 (1897).
[2]) l'Electricien **207**, p. 394 (1894).

Nach Beendigung der Elektrolyse läßt man den Saft von dem Bleiniederschlage ab, filtriert ihn und gibt, falls sich noch Spuren von Blei in dem Safte finden sollten, Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wobei Bleiphosphat ausfällt. Die überschüssige Phosphorsäure wird durch Kalk entfernt. Nach Filtration geht die weitere Verarbeitung des Saftes ihren gewöhnlichen Gang.

A. Baudry[1]) neutralisiert die mit Kalk versetzten Säfte mit schwefliger Säure und elektrolysiert sie nach Filtration in Bädern, die durch zwei poröse Scheidewände in drei Kammern geteilt sind; die Elektroden sitzen auf einer sich langsam drehenden Achse; als Anodenmetall kann Zink, Zinn, Aluminium, Blei, Eisen oder Nickel, als Kathodenmetall muß ein in alkalischen Lösungen unangreifbares Material Verwendung finden. Man elektrolysiert in der Wärme, wobei die mittlere große Anodenkammer den Saft, die beiden seitlichen Kathodenkammern Wasser erhalten. Nach einiger Zeit wird die elektrolysierte Anodenflüssigkeit abgezogen, zur Sirupdicke eingedampft, mit etwas Kalk oder Baryt versetzt, mit schwefliger Säure neutralisiert und nunmehr im Kathodenraume elektrolysiert. Bei der ersten Elektrolyse sollen die basischen Ionen zur Kathode, bei der zweiten die sauren Ionen zur Anode wandern, so daß ein reiner, durch die schweflige Säure farbloser Saft das Endergebnis ist.

J. H. Lavallay und Bourgoin[2]) elektrolysieren unter Zugabe von Manganaten der alkalischen Erden; Nodon und Piettre von Mangansuperoxyd[3]); H. Palm[4]) schlägt als Kathodenmaterial Quecksilber oder leicht schmelzbare Legierungen vor, welche die bei der Elektrolyse frei werdenden Alkalimetalle fixieren und so aus den Säften entfernen sollen.

Viel besprochen wird ein Verfahren von Say-Gramme, von dem aber nur bekannt geworden ist, daß es sehr teuer arbeitet.

Günstige Erfolge soll Ozon bei der Saftreinigung zeitigen, indem dadurch besonders die den bitteren Geschmack der Zuckerrübe hervorrufenden Substanzen zerstört werden; etwa 50% der den Sirup verunreinigenden Stoffe sollen beseitigt werden[5]).

Noch günstiger sind nach F. Peters[6]) die Erfolge, welche Ozonbehandlung in Kombination mit Elektrolyse herbeiführt; die Entfärbung beträgt danach 95%, der Reinheitsquotient steigt um 36%; der Geschmack des Sirups wird reiner und Gärung und Pilzbildung werden verhindert[7]).

A. Wohl und Alex. Kollrepp führen die elektrolytische Zuckersaftreinigung unter Zusatz von Bleisaccharat oder anderer leicht angreifbarer basischer Blei- oder Zinkverbindungen, welche die an der positiven Stromelektrode frei werdenden Säuren binden, zum Zuckersafte aus. Aus dem entstandenen Bleioxydniederschlage wird das Bleisaccharat durch Behandeln mit dem bei der Reinigung gewonnenen

---

[1]) D.R.P. Nr. 111324 von 1898; Engl. Pat. Nr. 711375 von 1899.
[2]) D.R.P. Nr. 112120 von 1898.
[3]) D.R.P. Nr. 131875.
[4]) D.R.P. Nr. 115630 von 1900.
[5]) Verley, L'industr. électro-chim. 3, p. 25 (1899).
[6]) Zeitschr. f. Elektroch. 5, p. 265.
[7]) G. Schollmeyer, D.R.P. Nr. 109355 von 1899.

Alkali und zuckerhaltigen Abläufen regeneriert; infolgedessen geht der Zucker dieser Abläufe bei der darauf folgenden elektrolytischen Reinigung weiterer Mengen von Zuckersaft unter Beigabe dieses mittels der zuckerhaltigen Abläufe regenerierten Bleisaccharats als reiner Zucker in Lösung und wird so gewonnen[1]).

Trotz der mancherlei veröffentlichten günstigen Betriebserfahrungen mit elektrischer Saftreinigung stehen die Zuckerfabrikanten im allgemeinen derselben sehr skeptisch gegenüber.

Man hat versucht, die Schlempekohle, welche in Spiritusfabriken und in den Melasseentzuckerungsfabriken als letztes Produkt des Prozesses gewonnen wird und welche wesentlich aus Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat neben geringeren, aber doch nicht unerheblichen Mengen von Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und wenig Kaliumphosphat besteht, durch Elektrolyse an Kaliumkarbonat anzureichern[2]). Das gelingt in der Tat, und zwar vorzugsweise auf Kosten des Chlorkaliums, aber der erzielte Effekt steht in keinem Verhältnisse zu dem dafür notwendigen Aufwand an elektrischer Energie.

Gärungsindustrien.

Von verschiedenen Seiten wird die Anwendung des elektrischen Stromes in den Gärungsgewerben warm befürwortet, und werden die Erfolge, die dadurch erzielt werden können, sehr hoch angeschlagen, doch hat sich die Praxis, soweit bekannt geworden, demselben gegenüber bisher im allgemeinen ablehnend verhalten. So wird es genügen, kurz die Richtung anzudeuten, in der sich die Versuche bis jetzt bewegt haben.

Moller[3]) beobachtete, daß bei Einwirkung des elektrischen Stromes auf Flüssigkeiten, welche verschiedene Mikroorganismen enthalten, unter bestimmten Umständen nur eine bestimmte Gattung derselben lebensfähig bleibt. Man soll auf diese Weise Hefe nicht nur frei von Verunreinigungen erhalten, sondern auch durch Anwendung einer bestimmten, stets gleichen Stromstärke die gewünschte Hefeart dauernd erzielen und vor Degeneration schützen können. Zu dem Zwecke wird die Maische nach dem Verzuckerungsprozesse direkt auf die Anstelltemperatur von 15 bis 18° C. abgekühlt, während man gleichzeitig einen Strom bis zu 5 A, je nach Konzentration der Maische, einwirken läßt. Sehr vorteilhaft erwiesen sich dabei Aluminiumplatten als Anoden, da Aluminiumsalze günstig für die Hefeernährung sein sollen. Die zur Anstellung dienende Mutterhefe wird ebenfalls mit einem Strome von der für die bestimmte Hefeart passenden Stärke elektrisch behandelt, indem das Metallgefäß in den positiven Stromkreis eingeschlossen wird. Man läßt den Strom so lange wirken, bis alle fremden Fermente in der Hefe getötet sind, wobei bei 5 A. Stromstärke meistens ca. 15 Minuten erforderlich sind. Die sodann reine Hefe wird mit gekühlter Maische vorgestellt und während der sofort eintretenden rapiden Hefevermehrung noch mit demselben Strom behandelt. Dadurch soll

---

[1]) D.R.P. Nr. 136670 von 1901.
[2]) B. Moog, D.R.P. Nr. 104910.
[3]) Elektroch. Zeitschr. 1895, p. 118.

eine große Menge reiner und kräftiger Hefe erzeugt werden, welche der übrigen Maische zugesetzt, in dieser eine reine Gärung und rasches Hefewachstum erzeugt. Im weiteren Verlaufe soll man dann eine absolut spaltpilzfreie Hefe von einer ganz bestimmten, immer gleichen spezifischen Form, welche in der Hauptmaische nur eine reine, günstig verlaufende Gärung erzeugen kann, erhalten. Bei Anwendung dieses Verfahrens fällt die Säuerung fort; Nebengärungen treten nicht ein, so daß die Ausbeute steigt; die Gärung verläuft normal ohne Schaumbildung; Lüften ist infolge der Sauerstoffentwicklung an der Anode überflüssig, und der entstehende Alkohol ist frei von Fuselölen (?) [1]).

Weiter soll der elektrische Strom — Gleichstrom und Wechselstrom — zur Entfuselung des Alkohols brauchbar sein. Man hat auch vorgeschlagen, den Rohsprit mit Natriumbisulfit zu versetzen und auf diese Lösung Wechselströme einwirken zu lassen. Die dabei entstehende schweflige Säure soll dann auf die Aldehyde und Ketone reduzierend einwirken. Nach Versuchen des Verfassers ist eine Entfuselung des Rohsprits durch Gleichstrom völlig aussichtslos, da der Aethylalkohol viel leichter der Oxydation durch den Strom anheimfällt als die Fuselöle.

Auch bei der Kellerbehandlung der Weine soll sich der elektrische Strom bewähren, indem er rasch Bukett entwickelt und jungen Weinen den Charakter älterer Jahrgänge verleiht. Gleichzeitig soll eine Sterilisation der Weine durch Tötung der Bakterien erfolgen [2]); endlich soll auch der Säuregehalt der Weine durch elektrische Behandlung herabgedrückt werden.

Der praktische Erfolg aller dieser vielversprechenden Vorschläge bleibt aber noch abzuwarten.

Elektrische Gerbung.

Die Beschleunigung der Gerbedauer ohne Beeinträchtigung der Qualität des Leders ist das Hauptziel der elektrischen Gerbeverfahren.

Schon 1850 versuchte Crosse, den elektrischen Strom der Gerbung dienstbar zu machen [3]); 1860 folgten ihm A. Ward und 1861 W. Rehn auf diesem Wege.

1871 stellte Meritens [4]) wohl zuerst im Großen Versuche mit dem elektrischen Gerbeverfahren an; es geschah in der Wladimir-Gerberei zu St. Petersburg, wo man sich vollständig an das alte Gerbeverfahren anschloß, die Häute in Gruben anhäufte und den Gleichstrom — auch Induktionsströme — durch Zinkplatten unten und oben einführte.

Aehnlich verfuhren Lucien, Gaulard [5]), Piccard und Webber Rhodes. Später ließ man die Häute unter gleichzeitiger elektrischer

[1]) F. J. Moller, Zentr. Bakteriol. u. Parasitenkunde 8, II, p. 110.
[2]) D.R.P. Nr. 58137 und 58639.
[3]) Fölsing, Vortrag, gehalten auf der II. Hauptversammlung der deutschen elektrochem. Gesellschaft. Juni 1895.
[4]) Chem. Industr. 1893, p. 144.
[5]) Elektrot. Zeitschr. 1892, p. 92.

Behandlung und unter Zusatz von etwas Terpentinöl rotieren; es hieß jedoch, daß man sich die Elektrizität sparen könnte, wenn man für das andere sorgte.

Abom und Landin in Norköping führten 1887 [1]) Wechselstrom ein. Huldstrand verbesserte deren Verfahren, welches 1891 auf der elektrotechnischen Ausstellung in Frankfurt a. M. von Zerener [2]) vorgeführt wurde. Die Häute, schwere Vaches, waren von Philippi in Bonames zubereitet; die Brühe bestand aus Eichenlohe oder Eichenlohe und Fichtenlohe für Kalbfelle unter Zusatz von etwas Valonea bezw. Sumach bei herannahender Gare. Der Strom von 43 Volt und 50 A. wurde meist auf 5 bis 7 Stunden täglich angestellt und trat durch Kupferplatten von 0,5 mm in die Bütten von 1,5 × 1 × 1,2 m ein; die Häute wurden öfter umgehängt.

Nach der Gerberzeitung vom 6. März 1892 war das so gewonnene Oberleder sehr gut, und das Unterleder unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten solcher Schaugerbung überraschend gut gelungen.

Ein Fortschritt wurde durch Worms und Balé und durch Groth erzielt, der zu bedeutenden praktischen Erfolgen führte.

Der Worms- und Balésche Apparat (Fig. 293) [3]), welcher die Verbindung von Bewegung und Strom ermöglicht, hat die Form einer Trommel von 3,5 m Durchmesser und 2,5 m Länge; er faßt etwa 12 000 l und ist im Innern des Zylindermantels in regelmäßigen Abständen mit kurzen, geglätteten Zapfen gespickt. Am Zylindermantel befinden sich in gleichmäßiger Entfernung voneinander vier quadratische Mannlöcher, welche durch Klappen mit Bajonettverschluß dicht verschlossen werden können; ferner sind in der Mitte des Mantels in gleichen Abständen vier Hähne angebracht, welche zum Ablassen der Brühen dienen. Die Trommel dreht sich um ihre Achse, welche ihre Lager in gußeisernen Trägern hat; die Trommel ist so aufgestellt, daß ungefähr zwei Drittel derselben über dem Fußboden sich befinden, während das letzte Drittel in eine zementierte, geneigte Längsrinne hineinragt, welche den Zweck hat, die abgelassenen Brühen aufzunehmen und einem Sammelbecken zufließen zu lassen.

Der elektrische Gleichstrom wird von einer kleinen Grammekompoundmaschine geliefert, läuft in übersponnenen Drähten auf zwei isolierte Klemmen und von da durch Federn, welche auf zwei rund um die Trommel gelegte Kupferstreifen schleifen, die ihrerseits je mit ihren Elektroden in Verbindung stehen. Die Elektroden bestehen aus Kupferdraht und sind am inneren Zylindermantel befestigt.

Will man eine Gerbung vornehmen, so werden die wie gewöhnlich mit Kalk zubereiteten Häute — ca. 700 kg — durch ein Mannloch in die Trommel gebracht; man fügt ca. 5000 l Eichenextraktlösung von 3° Bé und für jede Trommel zwei Handfäßchen Terpentinöl hinzu, worauf die Mannlöcher dicht verschlossen werden. Die Trommel wird in Bewegung gesetzt und der Strom geschlossen. Man arbeitet mit Strömen von 11,5 A. und 74 Volt. Man hält an, wenn die Temperatur über 25° steigt.

---

[1]) D.R.P. Nr. 2052 von 1877 und 27273 von 1883.
[2]) D.R.P. Nr. 40884 von 1886.
[3]) D.R.P. Nr. 41516 von 1887.

Da die positiven Kupferdrähte angegriffen werden, so wechselt man gelegentlich die Stromrichtung.

Eine Behandlung von 24 bis 100 Stunden soll 3 bis 15 Monate des alten Verfahrens ersetzen.

Ein Hauptfehler des Verfahrens besteht nach Fölsing in der

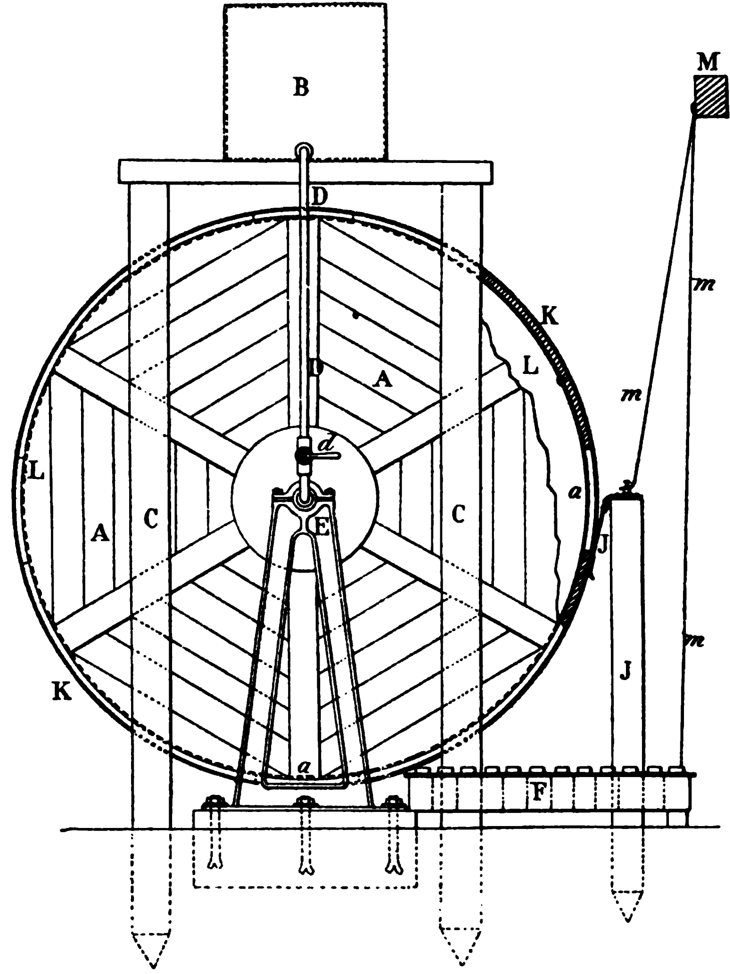


Fig. 293. Apparat zur elektrischen Gerbung.

Trommelwalke, welche das Leder erfahrungsmäßig weich, locker und lappig macht.

Groth erzielte bessere Erfolge, indem er die Häute in Rahmen spannte; dadurch wurde der Gerbeprozeß aber erheblich verlängert.

Pieper[1]) verbindet die zum Einspannen der Häute dienenden Stangen mit dem einen Pole, sobald sie aus der Flüssigkeit heraustreten; der Trommelzapfen ist hohl und enthält ein durch eine Längs-

[1]) D.R.P. Nr. 41516 u. 56948.

scheidewand geteiltes Rohr, dessen eine Abteilung sich in einem Luftrohre fortsetzt, während die andere mit einem nach unten gerichteten abnehmbaren Flüssigkeitsrohre verbunden ist.

Fölsing stellt als erste Bedingung für die Schnellgerbung das Gerben mit gereinigtem, von Harzen, Pflanzenschleim und Farbstoffen befreitem Extrakte fest. Um die Reinigung zu vollführen, bringt er die Lauge aus Eichenlohe, Divi-Divi u. s. w. auf 4° Bé und fügt zu 10000 l 500 g Oxalsäure und 2 kg Kochsalz, einzeln gelöst, hinzu, erhitzt auf 60° und elektrolysiert. Der Strom zerlegt Oxalsäure und Kochsalz und schlägt Harze, Zellulose und Farbstoffe nieder[1]).

Sein deutsches elektrisches Gerbeverfahren soll gestatten, leichte und schwere Ledersorten in 3 bis 6 Tagen marktfähig herzustellen.

Der Apparat ist folgendermaßen eingerichtet:

In einer Grube oder einem Gerbebecken mit doppeltem Siebboden hängen die Häute; aus einer benachbarten Grube wird die Gerbstoffbrühe durch eine stark wirkende Pumpe — 600 bis 1000 l pro Sekunde — in das Gerbebassin, in dem die Häute hängen, hineingepumpt und der Druck durch das Sieb gleichmäßig verteilt. Das Gerbebecken ist mit einem Ueberlaufrohre nach dem benachbarten Bassin versehen; von hier beginnt der Kreislauf durch die Pumpe von neuem.

Das Gerbebecken hat einen Fassungsraum von 15000 l; es ist 3 m lang, 2,05 m tief und 2 m breit. An den Längswandungen des Bassins befinden sich die vernickelten Kupferelektrodenplatten, so daß der Strom quer durch die Häute gehen muß.

Ueber dem Brühebassin ist noch ein kleines Extraktreservoir angebracht, um die Gerbstofflösung nach Bedarf zu verstärken.

In der Stromleitung von Pol zu Pol der Siemensschen Gleichstrommaschine, sog. Schiffsmaschine, befindet sich ein Widerstand, Ampèremeter und Voltmeter parallel geschaltet.

Die Versuche Fölsings ergaben: nach 72 Stunden war leichtes Vache tadellos gar, schweres Vache nach 5, schwere Ochsen nach 6 Tagen. Die Farbe war bei Anwendung von nicht geklärtem Extrakte mangelhaft, wurde aber ausgezeichnet hell und sehr gut bei Verwendung von Mitrowitzer Eichenholzextrakt mit einem geringen Zusatze von Hemlokextrakt. Gearbeitet wurde mit Strömen von 12 A. und 60 Volt.

Die Analysen ergaben, daß sich das elektrisch gegerbte Leder hinsichtlich seiner Zusammensetzung von dem auf alte Weise bereiteten Leder nicht unterscheidet.

Art des Leders	Gerbedauer	Wasser	Nicht gebundener Gerbstoff	Gebundener Gerbstoff	Tierische Faser
Schweres Rind	Altes Verfahren: ca. 1 Jahr	12,0	3,8	36,0	42,1
Schweres Rind	Neues Verfahren: 72 Stunden	13,9	2,7	38,9	39,5

[1]) U.S.A.P. Nr. 462694.

Ueber die Haltbarkeit des Leders müssen die Jahre entscheiden.

Zerener[1]) hält es für vorteilhaft, die Stromrichtung periodisch umzukehren, so daß in jeder Minute ein ein- bis viermaliger Richtungswechsel eintritt; der Strom muß dabei immer senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet bleiben.

S. P. Sadtler[2]) hängt die zu gerbenden Felle und Häute in ein Bad von Chromat zwischen metallische Platten, die als Kathoden dienen; die Anode ist senkrecht zu den Kathoden angeordnet.

Ueber die Theorie der elektrischen Gerbung ist das letzte Wort wohl noch nicht gesprochen. Man nimmt im allgemeinen an, daß die Elektrizität die Diffusion des Gerbstoffs erleichtert und so auf die Gerbung beschleunigend wirkt. A. Coehn findet die Ueberlegenheit der elektrischen Gerbung darin, daß die Gerbstoffe (Tannin u. s. w.) gleich allen Kolloiden unter dem Einfluß des elektrischen Stromes wie in Suspension befindliche Körper zur Anode wandern und so in konzentrierter Form zur Wirksamkeit gelangen.

---

[1]) Die Elektrizität 1900. Elektroch. Zeitschr. 7, p. 46 (1901).

[2]) U.S.A.P. Nr. 620056 von 1899.

Namenregister.

T.

U.

V.

Sachregister.

B.

C.

D.

M.

Q.

R.

S.

Berichtigungen.

Auf Seite 124, Zeile 13 lies 1833 statt 1853.

Auf Seite 499, Zeile 32 ist hinter „zu vervollkommnen" einzuschalten „Fig. 2?? zeigt als Beispiel einen dafür von Hannay vorgeschlagenen Apparat".



